

d¹⁰-Metallkomplexe des
***p-tert*-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]arens**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach: Chemie

Spezialisierung: Anorganische und Allgemeine Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Nicolas Frank, M. Sc.

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.- Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen:

1. Prof. Dr. Christian Limberg

2. Prof. Dr. Thomas Braun

3. Prof. Dr. Berthold Kersting

Tag der mündlichen Prüfung:

14.09.2020

Zusammenfassung:

Ziel dieser Arbeit war es, das Potenzial von *p-tert*-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren (**H₄(MTC[4])**) zum Aufbau von mehrkernigen Komplexen mit weichen Metallionen mit d¹⁰-Elektronenkonfiguration zu untersuchen. **H₄(MTC[4])** bietet im Vergleich zum bekannteren *p-tert*-Butylcalix[4]aren erweiterte Bindungsmöglichkeiten für Metallionen an den Thioetherbrücken. Die Funktion der Metallionen Cu^I und Zn^{II} in biologischen Systemen lieferte die anfängliche Inspiration, jedoch erschien auch die Untersuchung anderer Metalle wie Nickel, Silber und Gold in Verbindung mit (**MTC[4]**)⁴⁺-Liganden lohnenswert, da diese Metalle durch ihre jeweils bevorzugten Koordinationsgeometrien neue Strukturen und Koordinationsmöglichkeiten an **H₄(MTC[4])** aufzeigen könnten.

In Experimenten mit Kupfer(I)-Ionen konnten der Kupferkomplex [**(Ph₃PCu)₄(MTC[4])**] sowie das Hexamer [**Cu₄(MTC[4])**]₆ hergestellt und charakterisiert werden. [**Cu₄(MTC[4])**]₆ weist eine einzigartige, supramolekulare, hohle Cu₂₄S₄₈-Käfigstruktur auf. Die [**Cu₄(MTC[4])**]-Einheiten werden durch Cu₂S₂-Motive verknüpft, die extrem kurze Cu···Cu-Abstände aufweisen. Durch NMR-Experimente wurde gezeigt, dass die Hohlräume von [**Cu₄(MTC[4])**]₆ in Lösung Acetonitril und Methan aufnehmen können.

In Experimenten mit Silber(I)-Ionen wurden die Molekülstrukturen der Silberkomplexe [**(Ph₃PAg)₂AgH(MTC[4])**], [**(Ph₃PAg)₄AgCl(MTC[4])**] und [**(Ph₃PAg)₄(MTC[4])**] bestimmt. Diese zeigen, dass **H₄(MTC[4])** gegenüber Silber- und Kupferionen ein ähnliches Koordinationsverhalten aufweist.

In Experimenten mit Gold(I)-vorläufern war es möglich, zu steuern, wie viele Metallionen ein einzelnes Molekül **H₄(MTC[4])** koordiniert. Die Komplexe [**(Ph₃PAu)₂H₂(MTC[4])**], [**(Me₃PAu)₃H(MTC[4])**] und [**(Me₃PAu)₄TiCl(MTC[4])**] wurden synthetisiert. Diese bieten teilweise durch vorhandene freie Thiofunktionen Potenzial für die Synthese heterometallischer Komplexe.

Abstract:

It was the aim of this work, to assess the potential of *p-tert*-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]arene (**H₄(MTC[4])**) to create multinuclear complexes with soft metal ions of d¹⁰ electron configuration. In contrast to the more known *p-tert*-Butylcalix[4]aren, **H₄(MTC[4])** offers extended possibilities for the coordination of metal ions at the thioether groups. While this work was initially inspired by the function of Cu^I and Zn^{II} ions in biological systems, the metal ions, which were incorporated into the Calixarene, were soon expanded by Ni^{II}, Ag^I and Au^I ions. Through their different preferred coordination geometries, these metal ions could yield new information about coordination modes of **H₄(MTC[4])**.

In experiments with copper(I) ions the complex **[(Ph₃PCu)₄(MTC[4])]** and the hexamer **[Cu₄(MTC[4])]₆** were synthesized and characterized. **[Cu₄(MTC[4])]₆** consists of a unique, supramolecular hollow Cu₂₄S₄₈ cage structure. The **[Cu₄(MTC[4])]** units are connected by Cu₂S₂ motifs, which display extraordinary short Cu...Cu distances. An investigation by NMR spectroscopy indicated that the cavities of **[Cu₄(MTC[4])]** in solution can hold acetonitrile or methane molecules.

In experiments with silver(I) ions, the molecular structures of the compounds **[(Ph₃PAg)₂AgH(MTC[4])]**, **[(Ph₃PAg)₄AgCl(MTC[4])]** and **[(Ph₃PAg)₄(MTC[4])]** were determined. In these compounds **H₄(MTC[4])** exhibits a similar coordination behaviour towards Ag^I ions as it does towards Cu^I ions.

In experiments with gold(I) precursors it was possible to control how many gold(I) ions were coordinated by **H₄(MTC[4])**. The complexes **[(Ph₃PAu)₂H₂(MTC[4])]**, **[(Me₃PAu)₃H(MTC[4])]** and **[(Me₃PAu)₄TiCl(MTC[4])]** were synthesized and studied. Due to their free thiol functions, they are potential precursors for the synthesis of heterometallic complexes.

Inhalt

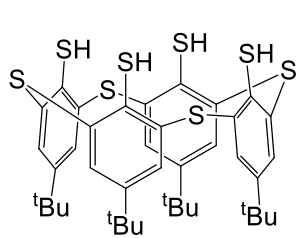
Inhalt	I
Übersicht der Verbindungen:	IV
Abkürzungen:	VI
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand	4
2.1 Vom Calixarenen zu Thia- und Mercaptothiacalixarenen.....	4
2.2 Komplexe des <i>p</i> -tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]arens	6
2.3 Kupfer-Schwefelcluster und Thiacalixarene als Cluster Bausteine.....	9
2.4 Wirt-Gast Chemie.....	11
2.5 Auro- und metallophile Wechselwirkungen.....	12
3 Ausgangssituation und Ziel der Arbeit.....	16
4 Diskussion	18
4.1 Ligandvorläufer	18
4.1.1 <i>p</i> -tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren ($H_4(MTC[4])$)	18
4.1.2 Deprotonierung von $H_4(MTC[4])$	23
4.1.3 2-(Phenylthio)-benzenthioi ($H(ptbt)$)	24
4.2 Modifikation der Ligandvorläufer	24
4.2.1 Methylierung von $H_4(MTC[4])$	25
4.2.2 Silylierung von $H_4(MTC[4])$	28
4.2.3 Reaktionen mit modifizierten Ligandvorläufern	29
4.3 Komplexe des 2-(Phenylthio)-benzenthioi.....	29
4.3.1 $[Ni(ptbt)_2]$	29
4.3.2 $[Ph_3PAu(ptbt)]$	30
4.4 Bleikomplexe des $H_4(MTC[4])$	31
4.4.1 $[Pb_2(MTC[4])]_x$	31
4.5 Thalliumkomplexe des $H_4(MTC[4])$	33
4.5.1 $[Tl_4(MTC[4])]$	33

4.6	Nickelkomplexe des $H_4(MTC[4])$	34
4.7	Kupferkomplexe des $H_4(MTC[4])$	35
4.7.1	$[(Ph_3PCu)_4(MTC[4])]$	36
4.7.2	$[Cu_4(MTC[4])]_6$	37
4.8	Silberkomplexe des $H_4(MTC[4])$	51
4.8.1	Synthese der Silberkomplexe.....	51
4.8.2	Bewertung der Experimente mit Silber.....	55
4.9	Goldkomplexe des $H_4(MTC[4])$	56
4.9.1	Umsetzungen mit Goldvorläufern ohne Phosphinliganden.....	56
4.9.2	$[(Ph_3PAu)_2H_2(MTC[4])]$	57
4.9.3	$[(Me_3PAu)_3H(MTC[4])]$	58
4.9.4	$[(Me_3PAu)_4TiCl(MTC[4])]$	61
4.9.5	Lange Gold-Schwefel-Bindungen.....	65
4.10	Zinkkomplexe des $H_4(MTC[4])$	66
4.10.1	$[(EtZn)_4(MTC[4])]$	67
4.10.2	$[(EtZn)_4Zn_2(MTC[4])_2]$	70
4.10.3	Die Umwandlung von $[(EtZn)_4(MTC[4])]$ zu $[(EtZn)_4Zn_2(MTC[4])_2]$	72
4.10.4	Umsetzung von $[(EtZn)_4(MTC[4])]$ mit OH-aciden Verbindungen.....	73
5	Fazit.....	74
6	Experimentalteil.....	77
6.1	Allgemeines.....	77
6.2	Analytische Methoden.....	77
6.3	Edukte.....	79
6.3.1	Metallvorläufer.....	79
6.3.2	Synthese: <i>p-tert</i> -Butyltetrathiacalix[4]aren ($H_4(TC[4])$) ^[17]	79
6.3.3	Synthese: Tetra(<i>O</i>)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren ^[24]	80
6.3.4	Synthese: Tetra(<i>S</i>)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren ^[24]	81
6.3.5	Synthese: <i>p-tert</i> -Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren ($H_4(MTC[4])$) ^[24]	81
6.3.6	Synthese: $Me_4(MTC[4])$	82

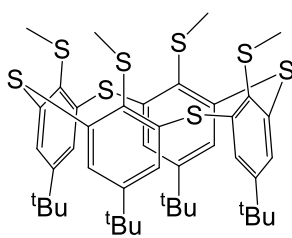
6.3.7	Synthese: $(\text{Me}_3\text{Si})_4(\text{MTC}[4])$	83
6.3.8	Synthese: $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$	84
6.3.9	Synthese: 2-(Phenylthio)-benzenthioI ($\text{H}(\text{ptbt})$) ^[61]	85
6.4	Synthesen der Komplexe des $\text{H}(\text{ptbt})$	86
6.4.1	Synthese: $[\text{Ni}(\text{ptbt})_2]$	86
6.4.2	Synthese: $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{ptbt})]$	86
6.5	Synthesen der Komplexe des $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$	87
6.5.1	Synthese: $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$	87
6.5.2	Synthese: $[\text{Ti}_4(\text{MTC}[4])]$	87
6.5.3	Synthese: $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$	88
6.5.4	Synthese: $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$	89
6.5.5	Synthese: $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$	90
6.5.6	Synthese: $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$	91
6.5.7	Synthese: $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TiCl}(\text{MTC}[4])]$	92
6.5.8	Synthese: $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$	93
6.5.9	Synthese: $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$	94
7	Kristallografischer Anhang	95
7.1	Squeeze Analyse von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$	95
7.2	Kristalldaten	96
8	DFT-Rechnungen	101
9	Literatur	105

Übersicht der Verbindungen:

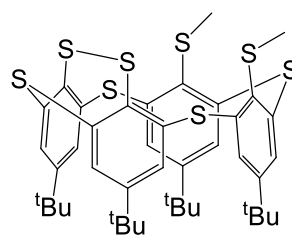
Ligandenvorläufer:



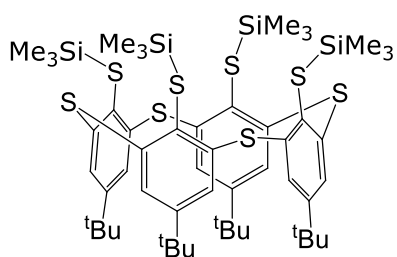
H₄(MTC[4])



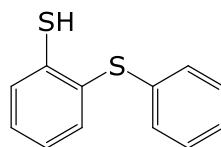
Me₄(MTC[4])



Me₂SS(MTC[4])

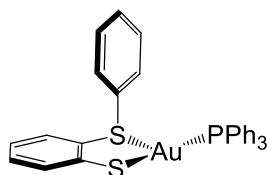


(Me₃Si)₄(MTC[4])

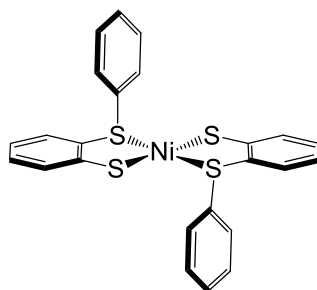


H(ptbt)

Komplexe des 2-(Phenylthio)-benzenthioi:

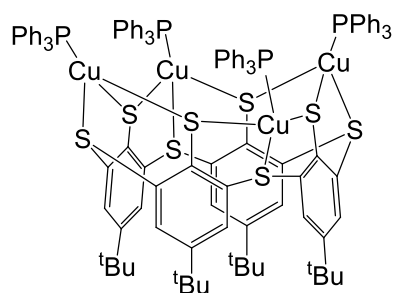
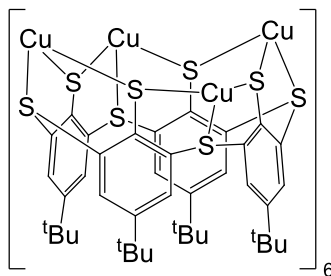


[Ph₃PAu(ptbt)]

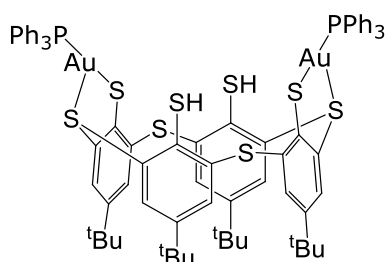
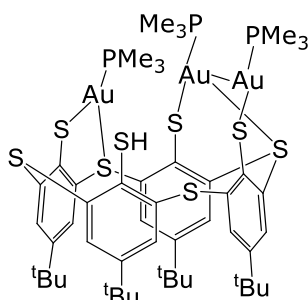
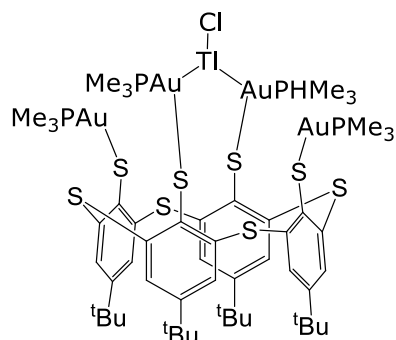


[Ni(ptbt)₂]

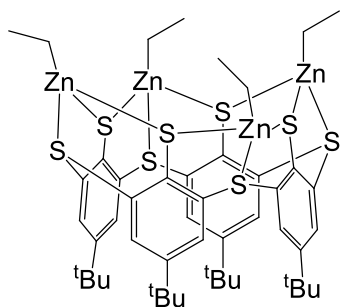
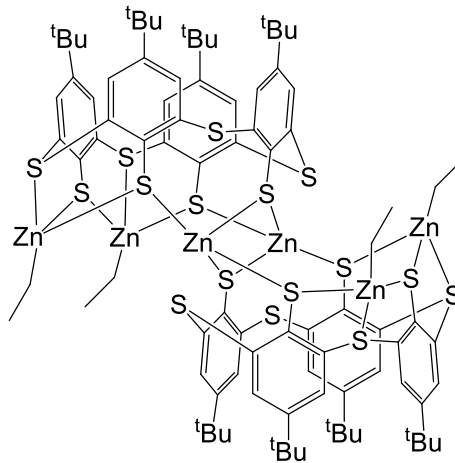
Kupferkomplexe:

 **$[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$**  **$[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$**

Goldkomplexe:

 **$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$**  **$[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$**  **$[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TlCl}(\text{MTC}[4])]$**

Zinkkomplexe:

 **$[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$**  **$[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$**

Abkürzungen:

Äq.	Äquivalente
CSD	Cambridge Structural Database
Csp	<i>Copper storage protein</i> = Kupfer-Speicher-Protein
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> = und andere
H(ptbt)	2-(Phenylthio)-benzenthio
(ptbt) ⁻	2-(Phenylthio)-benzenthioat als Ligand
H ₄ (MTC[4])	<i>p</i> -tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren
H ₄ (TC[4])	<i>p</i> -tert-Butylthiacalix[4]aren
(MTC[4]) ⁴⁻	<i>p</i> -tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren viermal deprotoniert als Ligand
MeCN	Acetonitril
MT	Metallothioneine
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
R.T.	Raumtemperatur
SAM	<i>Self-assembled monolayer</i> = selbstorganisierende Monoschicht
TCNE	Tetracyanoethylen
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tol.	Toluol

1 Einleitung

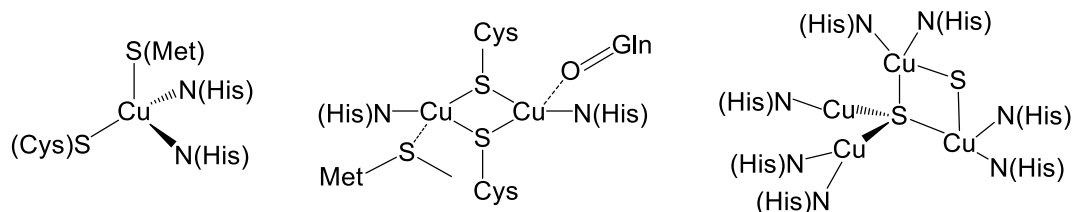
Niedermolekulare organische Verbindungen die eine Thiolgruppe (-SH) enthalten, werden als Thiole bezeichnet. Diese Bezeichnung wird von der verwandten Gruppe der Alkohole mit Hydroxygruppe (-OH) abgeleitet. Eine weniger gebräuchliche, veraltete Bezeichnung für Thiole ist Mercaptane. Diese leitet sich von der Fähigkeit ab, Quecksilber zu binden. Im Unterschied zu Alkoholen ist die SH-Bindung, aufgrund der niedrigeren Elektronegativität von Schwefel, nicht so stark polarisiert wie eine OH-Gruppe. Dies ist einer der Gründe dafür, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Thiolen schwächer sind als diejenigen zwischen Alkoholen. Thiole haben einen niedrigeren pH-Wert als Alkohole, da die konjugierte Base (Thiolat) die negative Ladung besser stabilisieren kann als Alkoholat. Thiolate gehören nach dem HSAB Konzept zu den weichen Liganden, die durch ihre diffuse Ladungsverteilung eine starke Bindung zu ebenfalls weichen Metallionen mit großen Ionenradien und hoher Polarisierbarkeit wie beispielsweise Cu^{I} - oder Au^{I} -Ionen bilden. Ausgehend von Thiolaten lassen sich leicht Disulfidbrücken herstellen, die für die Tertiärstruktur von Proteinen von großer Bedeutung sind.

In unserem Alltag sind eher aliphatische Thiole zu finden, wahrscheinlich, da aromatische Thiole schneller oxidieren oder zu Thioethern reagieren. Aliphatische Thiole mit niedrigem Molekulargewicht finden sich in sehr geringen Konzentrationen in diversen Aromen, z.B. in denen von Käse, Milch, Kaffee, Kohl und Brot. Sie entstehen wahrscheinlich bei der enzymatischen Spaltung von Thioethern und ähnlichen Schwefelverbindungen. Methanthiol findet sich in Zwiebeln, Knoblauch und Lauch. In der chemischen Industrie sind aliphatische und aromatische Thiole, auch aufgrund ihres Geruchs und ihrer Giftigkeit, eher selten in Endprodukten zu finden. Anwendungsgebiete sind unter anderem Agrochemikalien und Pharmazeutika. Thiolfunktionalisierte 2-Propanole werden als Fungizide eingesetzt. In der Pharmazie zeigen Mercaptoamino-säuren viel Potenzial: Vanadyl-Cysteinkomplexe werden zur Behandlung von Diabetes eingesetzt. Weiterhin sind Terpene, Ester und Ketone mit Thiolfunktionalisierung als Teil von Geruchsstoffen im Einsatz. Aus Sicherheitsgründen wird Brenngas für Endabnehmer weltweit entweder durch Ethanthiol (*liquified petroleum gas*) oder einer Mischung aus Tetrahydrothiophen und Dimethylsulfid odoriert. Der größte Teil der weltweit produzierten Thiole wird jedoch direkt in der Industrie weiterverarbeitet. Sie dienen dort als Ausgangsstoffe für eine ganze Reihe von Agrochemikalien, Pharmazeutika und Pigmenten. Methanthiol z.B. ist ein Edukt für die Synthese von DL-Methionin, welches als Zusatz in Tierfutter verwendet wird. Ein weiteres großes Einsatzgebiet ist die Gummiindustrie, in der die Thiole als Polymerisationsregulatoren und Stabilisatoren verwendet werden. Die komplexierenden Eigenschaften von chelatisierenden Thiolatliganden werden bei Schwermetallvergiftungen durch Kupfer, Blei, Quecksilber, Zink, Cobalt oder Gold genutzt, um die blockierten Enzyme im Körper von den Schwermetallionen zu

befreien. Des Weiteren werden Thiolat-Harze in Ionentauschern eingesetzt, um z.B. Cadmium oder Quecksilber aus Abwässern zu entfernen. Andere Verwendungen, wie der Aufbau von „*self-assembling Monolayers*“ aus Thiolen stehen erst am Anfang einer industriellen Anwendung.^[1]

Thiole sind wie bereits erwähnt – in Form der Aminosäure Cystein – in zahlreichen Proteinen enthalten und spielen in biochemischen Prozessen eine große Rolle. Kupferionen in schwefelreichen Ligandensphären, dienen in Enzymen vorwiegend als Elektronentransferzentren. Blaue „Typ I Klasse I“ Kupferzentren dienen dem Elektronentransfer und finden sich unter anderem in Form von Plastocyanin in einigen Pflanzen. Das Kupferion wird dort von zwei Histidin- sowie einem Cystein- und einem Methioninrest koordiniert (Schema 1-1, Links). Die ungewöhnliche, verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie des Kupfer(II)-Ions bleibt im oxidierten Zustand erhalten. Bedingt durch diese geringe Änderung der Koordinationsgeometrie bei Oxidation, läuft der Elektronentransfer sehr schnell ab. Sogenannte Cu_A -Zentren dienen ebenfalls dem Elektronentransfer und treten z.B. in Cytochrom-c-Oxidasen auf, die unter anderem dafür verantwortlich sind, innerhalb der Zellatmung O_2 zu H_2O zu reduzieren. In Cu_A -Zentren werden zwei Kupfer(I)-Ionen durch zwei Cysteinreste zu einem flachen rautenförmigen Cu_2S_2 -Motiv verbunden (Schema 1-1, Mitte). Zusätzlich werden die Kupferionen von jeweils einem Histidin- und einem Methionin- bzw. Glutamin/Tryptophanrest in verzerrt tetraedrischen Koordinationssphären koordiniert. Im „*resting state*“ ist im Cu_A -Zentrum eine weitere Ladung über beide Kupferionen delokalisiert. Die Kupferionen mit formeller Ladung +1.5 haben einen Abstand von ca. 2.5 Å. Cu_A -Zentren weisen wie auch blaue Typ I Kupferzentren eine geringe Reorganisationsenergie auf. Dies prädestiniert sie für einen schnellen Elektronentransfer.^[2]

In N_2O -Reduktase übernehmen, neben Cu_A -Zentren zur Elektronenübertragung, sogenannte Cu_Z -Zentren eine wichtige Rolle als aktive Zentren zur Bindung und Aktivierung des N_2O . Im Cu_Z -Zentrum werden vier Kupferionen jeweils von Histidinresten umgeben, während im Zentrum ein verbrückendes μ_4 -Schwefelatom alle vier Kupferionen koordiniert (Schema 1-1, Rechts). Ein weiteres entweder μ_2 -verbrückendes oder terminales Sulfid anion koordiniert eines oder zwei der Kupferionen. Dieses ist so schwach gebunden, dass es leicht gegen ein Wassermolekül ausgetauscht werden kann.^[3]



Schema 1-1: Kupferzentren mit Schwefelliganden in Elektronentransferzentren von Enzymen. Links: Typ I Klasse I blaues Kupferzentrum. Mitte: Cu_A -Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase. Rechts: Cu_Z -Zentrum.

Neben der Ligation von Kupferatomen in Elektronentransferzentren übernehmen Cysteinliganden auch andere Aufgaben in Proteinen. Metallothioneine (MT) sind eine Superfamilie von relativ kleinen Proteinen (6000-7000 Dalton), die sich durch ihren hohen Cysteingehalt von bis zu 30% von anderen Proteinen abheben. Dadurch sind sie in der Lage, viele weiche Metallionen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration zu binden. In den Strukturen von allen MT finden sich daher Metall-Thiolat Cluster. MT sind in vielen Tier- und Pflanzenarten sowie Bakterien und Pilzen anzutreffen. Heute gilt es als gesichert, dass eine wichtige Funktion von MT der Schutz vor toxischen Metallen – vor allem Cadmium, Quecksilber und Silber – ist. Des Weiteren werden einige weitere Funktionen von MT diskutiert wie beispielsweise der Abbau oxidativen Stresses oder Verhinderung von programmiertem Zelltod. In Menschen kommen MT vor allem in der Leber und den Nieren vor.^[4,5] MT schützen Kupfer(I)-Ionen unter anderem in Hefe vor Oxidation durch Sauerstoff. Die Kristallstruktur zeigt ein Protein in Helixform, welches sich um einen Cu_8 Cluster windet (Abbildung 1-1).^[6]

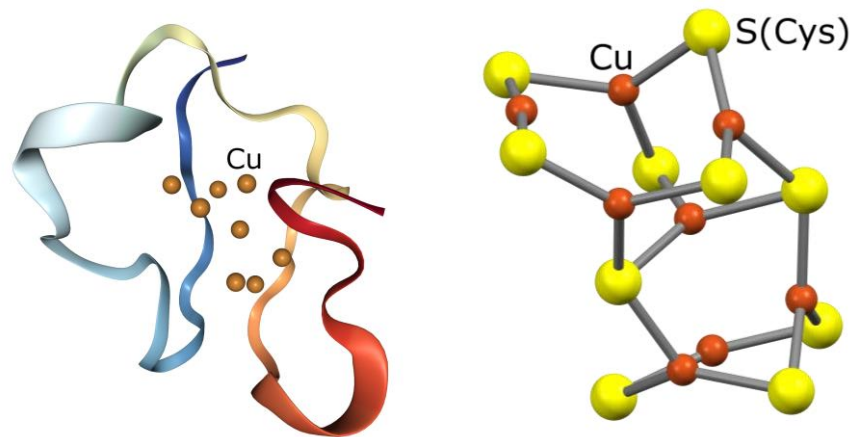


Abbildung 1-1: Molekülstruktur eines Kupfer(I)-Thioneins von *S. cerevisiae* Cu(I)_8 -MT (PDB: 1RJU). Links: Proteinstruktur als Bändermodell dargestellt. Die acht Kupferionen sind als orange Kugeln dargestellt. Rechts: Darstellung des Kupferclusters, dessen Kupfer(I)-Ionen über zehn Cysteinliganden verknüpft sind.^[6]

Während Metallothioneine hauptsächlich in eukaryotischen Zellen vorkommen, nutzen Prokaryoten “Kupfer-Speicher-Proteine“ (Csps, englisch für “*Copper storage proteins*“) um Kupfer(I)-Ionen zu speichern. Diese sind durch ihre, im Vergleich mit Metallothioneinen, etwas steifere Struktur in der Lage, Cu^+ -Ionen besser von anderen Ionen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration zu unterscheiden. Aus dem methanotropen Bakterium *M. trichosporium* wurde das erste Csp isoliert (MtCsp1). Die Struktur von MtCsp1 zeigt vier Bündel aus je vier Helices, von denen jedes Bündel 13 Kupfer(I)-Ionen an 13 Cysteinresten binden kann.^[7] Aufgrund der vielfältigen Funktionen, die Kupferionen in schwefelreichen Koordinationsumgebungen in der Natur übernehmen, ist es von hohem Interesse diese molekülchemisch nachzubilden und auf potenziell nützliche Eigenschaften zu untersuchen. *p-tert*-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren, welches dieser Arbeit zugrunde liegt, bietet dazu enormes Potenzial.

2 Kenntnisstand

2.1 Vom Calixarenen zu Thia- und Mercaptothiacalixarenen

Die Verbindungsklasse der Calixarene umfasst Verbindungen, die aus Phenoleinheiten bestehen, welche durch Methyleneinheiten, zu Makrozyklen verschiedener Größe verbunden sind. Die bekannteste Verbindung dieser Klasse ist das *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren (Abbildung 2-1), wobei die “[4]“ für die Anzahl der verbundenen Phenoleinheiten steht. In den Strukturen wird zwischen dem “*lower rim*“, gebildet durch die Hydroxygruppen, und dem “*upper rim*“, bestehend aus den *p*-*tert*-Butylgruppen unterschieden. Die Synthese erfolgt durch die Reaktion von *para*-substituierten Phenolen mit Formaldehyd unter basischen Bedingungen.

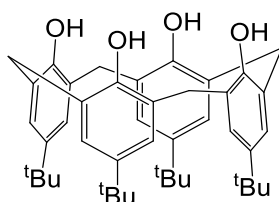
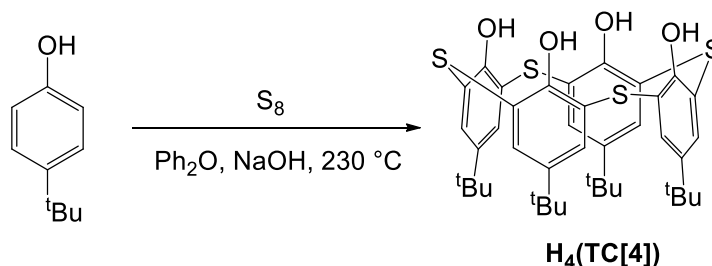


Abbildung 2-1: Struktur des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens.

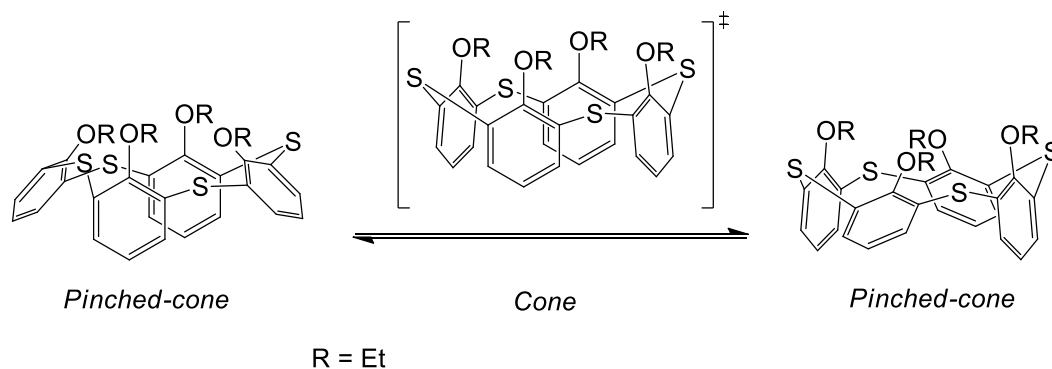
Calixarene wurden wahrscheinlich bereits 1872 zum ersten Mal synthetisiert, damals jedoch aufgrund unzureichender analytischer Möglichkeiten nicht als solche erkannt. ZINKE und CORNFORTH leisteten in den 1940er und 1950er Jahren wertvolle Beiträge zur Aufklärung der Struktur. GUTSCHE und Mitarbeiter entwickelten zuverlässigere Synthesen und gaben der Verbindungsklasse – inspiriert von ihrer Struktur – ihren Namen, abgeleitet von dem lateinischen Wort “calix“ (Kelch).^[8] Calixarene wurden vielfach am *lower*- und *upper rim* modifiziert und wurden unter anderem in den Bereichen Katalyse^[9], Trennungungsverfahren^[10], Materialchemie^[11], Pharmazie^[12], Biomedizin^[13] und in Koordinationspolymeren^[14] verwendet. Die Modifikationen des *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren beschränken sich jedoch nicht auf den *lower rim* und *upper rim*. Es wurden z.B. auch Thioetherbrücken an Stelle von Methylenbrücken eingeführt.

Die erste Erwähnung von *p*-*tert*-Butylthiacalix[4]aren (**H₄(TC[4])**) erfolgte durch die Gruppe um SONE. Es wurden verschiedene Thiacalixarene mit unterschiedlichen Anzahlen an Thioether- und Methylenbrücken aus Multimeren von verbrückten Phenolen synthetisiert. Die Synthese von **H₄(TC[4])** jedoch war mit einer Ausbeute von 4% nicht sehr ergiebig.^[15] Später wurde von KUMAGAI *et al.* eine einfache Synthese aus *p*-*tert*-Butylphenol, Natriumhydroxid und Schwefel in Tetraglym entwickelt.^[16] Die Ausbeute war mit 54% bereits wesentlich besser als die erste Syntheseroute. Eine systematische Untersuchung der Einflussfaktoren und eine daraus resultierende optimierte Synthese wurden 2007 von PATEL *et al.* vorgestellt (Schema 2-1).^[17]

Schema 2-1: Synthese von **H₄(TC[4])**.^[17]

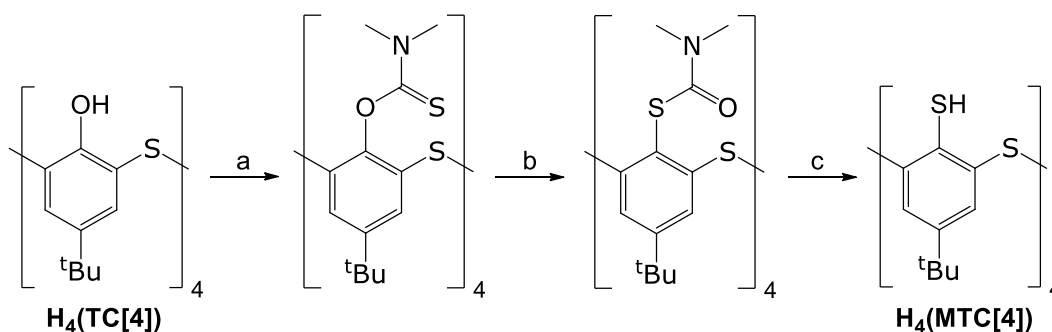
Wie auch bereits in vorher erwähnten Publikationen wird NaOH ein Templateffekt zugeschrieben. Der Reaktionsverlauf wurde mit LC-MS verfolgt und die dabei gemachten Beobachtungen führten zum Vorschlag eines detaillierten Mechanismus für die Synthese von **H₄(TC[4])**. Daraus resultierend wurde dann die Synthese von **H₄(TC[4])** optimiert. Anstatt einer Eintopfreaktion, wurde der Schwefel in zwei Schritten hinzugefügt. Dies und die rigide Temperaturkontrolle führten dazu, dass weniger unerwünschte Oligomere gebildet wurden. Später wurde die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 230 °C erhöht und für 3 h dabei belassen, da nur ab 230 °C eine Cyclisierung des linearen Tetramers möglich war.

In Lösung unterliegt die Struktur von Thiacalix[4]arenen – genau wie die von Calix[4]arenen – einer Fluktuation zwischen zwei *pinched-cone*-Konformationen mit einem *cone*-Übergangszustand (Schema 2-2). Wie KOČA und Mitarbeiter anhand von Experimenten und Rechnungen mit Tetraethoxythiacalix[4]aren herausgefunden haben ist der Übergang langsamer als im Falle des Tetraethoxycalix[4]arens.^[18]

Schema 2-2: Gleichgewicht zwischen den *pinched-cone*-Zuständen des Tetraethoxythiacalix[4]aren.^[18]

Thiacalixarene finden vielfältige Anwendungen^[19], unter anderem im Bereich der supramolekularen Chemie als Bausteine für Koordinationskäfige^[20], als Modelle für molekulare Motive aus der Biologie^[21] und auch als Liganden für Metallcluster^[22].

Es sind bereits eine ganze Reihe von Modifikationen von **H₄(TC[4])**, sowohl am *upper rim*, als auch am *lower rim*, bekannt.^[23] Eine davon ist die Umwandlung der Hydroxy- in Thiolgruppen. Dies wurde erstmals von HOSSEINI und Mitarbeitern durchgeführt.^[24,25] Sie setzten **H₄(TC[4])** zunächst in einer Acylierungsreaktion mit *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid um, um die Hydroxygruppen in O-Thiocarbamoylgruppen zu überführen. Diese wurden dann thermisch durch eine Newman-Kwart Umlagerung in die S-Thiocarbamoyl Konstitutionsisomere überführt. Danach wurde das entstandene Tetra(S)thiocarbamattetrathiacalix[4]aren mit Hydrazinmonohydrat zu *p-tert*-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren (**H₄(MTC[4])**) reduziert (Schema 2-3). Eine ähnliche Synthesevorschrift war zuvor bereits von GUTSCHE und Mitarbeitern angewendet worden, um die Hydroxygruppen von *p-tert*-Butylcalix[4]aren in Thiolgruppen zu überführen.^[26] Die direkte Synthese von **H₄(MTC[4])** durch eine Kondensationsreaktion von *p-tert*-Butylthiophenol und Schwefel, analog zu **H₄(TC[4])**, wurde von HOSSEINI und Mitarbeitern untersucht, jedoch waren keine Kondensationsprodukte zu beobachten.^[25]



Schema 2-3: Übersicht der Synthese von **H₄(MTC[4])** aus **H₄(TC[4])**. Reaktionsbedingungen: (a) K₂CO₃, *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid, Aceton, 56 °C; (b) 300 °C, Feststoff, Feinvakuum; (c) N₂H₄·H₂O, THF, 66 °C.

H₄(MTC[4]) weist – verglichen mit **H₄(TC[4])** – eine Reihe von Unterschieden auf. Die Thiolgruppen sind leichter zu deprotonieren als die Hydroxygruppen, außerdem können die Thiolgruppen leicht zu einer intramolekularen Disulfidbrücke oxidiert werden, z.B. durch Metallvorläufer. Und während **H₄(TC[4])** und *tert*-Butylcalix[4]aren vorwiegend in einer (*pinched*)-*cone*-Konformation vorliegen, welche durch kooperative Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen stabilisiert wird, reicht bei **H₄(MTC[4])** die Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen den Thiolen nicht aus, um die *cone*-Konformation zu stabilisieren. Stattdessen bilden die Thiole Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Thioethergruppen aus. Daher liegt **H₄(MTC[4])** sowohl im Festkörper als auch in Lösung vorwiegend in der *1,3-flipped*-Konformation vor (siehe Kap 4.1.1.5, Abbildung 4-3).^[27,28]

2.2 Komplexe des *p-tert*-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]arens

Obwohl es seit 2002 bekannt ist und eine effektive, skalierbare Synthese von **H₄(MTC[4])** entwickelt wurde, ist die Anzahl der publizierten Komplexe, die **H_x(MTC[4])^(4-x)**-Liganden

enthalten, überschaubar. Sicherlich liegt dies zum einen an den zusätzlichen Syntheseschritten die notwendig sind, um vom $\text{H}_4(\text{TC}[4])$ zu $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ zu gelangen, zum anderen wird $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ nicht wie die Calixarene durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen stabilisiert, sondern lediglich durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen der Thiole zu den Thioether-Einheiten. Dies erhöht in Komplexbildungsreaktionen die Wahrscheinlichkeit, Gemische zu erhalten. Außerdem stellt das Reduktionspotenzial der Thiolgruppen für viele Metallvorläufer ein Problem dar, da diese die Thiole entsprechend zu Disulfidbrücken oxidieren können. Der erste Komplex von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ war ein hexanuklearer Quecksilberkomplex.^[29] Die Molekülstruktur zeigt drei $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Liganden, die über sechs Quecksilber(II)-Ionen verbrückt werden (Abbildung 2-2).

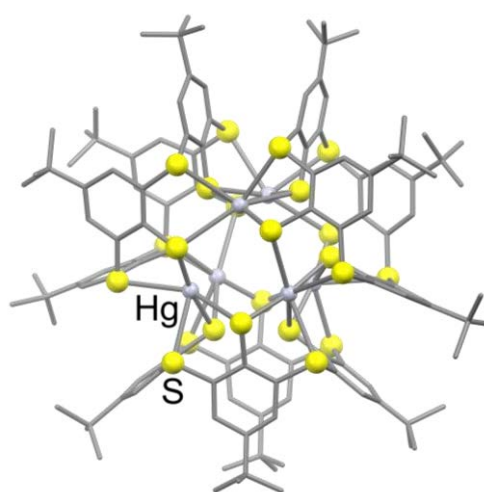


Abbildung 2-2: Molekülstruktur des hexanuklearen Quecksilberkomplexes $\text{Hg}_6(\text{MTC}[4])_3$.^[29] Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Jahr 2005 gelang es HIDAI und Mitarbeitern, die Unterschiede der Reaktivität von $\text{H}_4(\text{TC}[4])$ im Vergleich zu $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ aufzuzeigen. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen erhielten sie bei Umsetzung mit $\text{H}_4(\text{TC}[4])$ einkernige Iridium- bzw. Rhodiumkomplexe, im Falle des $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ hingegen dinukleare Komplexe (Abbildung 2-3).^[30]

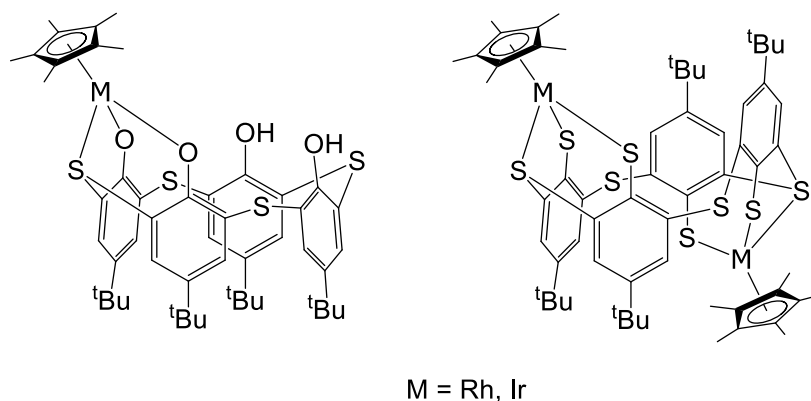


Abbildung 2-3: Rhodium- und Iridiumkomplexe von HIDA und Mitarbeitern. Links: Mononuklearer Metallkomplex des $\text{H}_2(\text{TC}[4])^{2-}$ -Liganden; Rechts: Dinuklearer Metallkomplex des $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Liganden.^[30]

Die Gruppe um PARKIN untersuchte die Reaktionen von Molybdän-, Wolfram- und Nickelverbindungen mit $\text{H}_4(\text{TC}[4])$ und $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$.^[31,32] Besonders herauszustellen sind zwei Umsetzungen mit den Metallvorläufer $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]$.

Die Umsetzung mit dem Komplex $[(\text{PMe}_3)_3(\text{H})_2\text{WH}_2(\text{TC}[4])]$ führt zur Spaltung einer Thioetherbrücke im Makrozyklus des $(\text{TC}[4])^{4-}$ -Ligand.^[31] Dies zeigt, dass auch die sehr stabilen Thioetherbrücken des Thiacalixarens unter bestimmten Umständen von Metallvorläufern gespalten werden können. $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ reagiert mit $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]$ in einer oxidativen Deprotonierungsreaktion zu $[(\text{Me}_3\text{PNi})_2(\text{MTC}[4])]$.

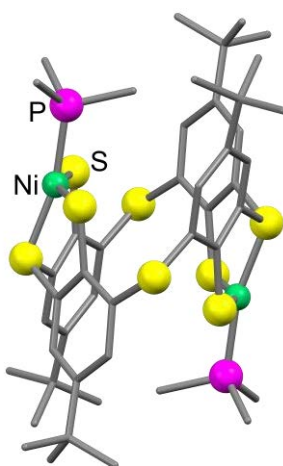


Abbildung 2-4: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{PNi})_2(\text{MTC}[4])]$. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[32]

Die Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{PNi})_2(\text{MTC}[4])]$ zeigt, dass die Nickel(II)-Ionen, die eigentlich bevorzugt in einer quadratisch planaren Koordinationsgeometrie vorliegen, durch den Liganden in eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie gezwungen werden, was sich in τ_4 -Geometrie-Indizes von 0.31 und 0.32 äußert (Abbildung 2-4).^[32]

2.3 Kupfer-Schwefelcluster und Thiocalixarene als Cluster Bausteine

Metall-Thiolatkomplexe zeichnen sich durch eine große Bandbreite an Strukturen und Materialeigenschaften aus und sind seit Jahren Gegenstand der Forschung.^[33] Präzise definierte Cluster im Nanometerbereich können mittels Tunnelelektronenmikroskopie, ESI Massenspektrometrie und Einkristallröntgenstrukturanalyse sehr gut charakterisiert werden. Die Synthese von Kupfer-Thiolatclustern aus Kupfervorläufern des Typs $[R_3PCuX]_y$ (R = Alkyl oder Aryl, X = Halogenid) wird dadurch erschwert, dass stets im Laufe der Reaktion Cu_2S ausfällt. Als Kupfervorläufer bieten sich Kupferacetate mit anspruchsvollen Phosphinliganden an, die die entstehenden Cluster koordinativ absättigen können. Die Strukturen der Kupfer Sulfid/Thiolat Cluster weisen keine großen Hohlräume auf. Kleinere Cluster nehmen eher eine sphärische Form an und die enthaltenen Ionen haben teilweise eine lokale Koordinationsumgebung, die der CuS_2 -Phase ähnelt, während mit zunehmender Größe auch die Gesamtstruktur und Fernordnung des Clusters zunehmend den Gegebenheiten im kubisch flächenzentrierten Kristallgitter des CuS_2 -Typs ähneln.^[34] Ein Beispiel dafür ist $[Cu_{136}S_{56}(SCH_2C_4H_3O)_{24}(dpppt)_{10}]$ ($dpppt$ = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan), der größte literaturbekannte Kupfer-Thiolatcluster, der nur Kupfer(I)-Ionen enthält.^[35] Einige gemischt-valente Cu^I/Cu^{II} Kupfer-Thiolatcluster, vor allem solche mit Cu_2S_2 -Motiven, zeigen eine hohe Delokalisierung der Ladung, die sich über mehrere Kupferionen erstreckt. $[(L)_{12}Cu^I_5Cu^{II}_{11}(\mu_4-S)(\mu_4-O)_6](ClO_4) \cdot 4H_2O$ (Abbildung 2-5) ist ein Beispiel für einen solchen Komplex.^[36] Die Struktur des Komplexes besteht aus einem Käfig aus kantenverknüpften Cu_2S_2 -Motiven und wird zusätzlich durch ein vierfach verbrückendes Schwefelatom im Inneren zusammengehalten. Die Cu_2S_2 -Motive weisen Ähnlichkeiten zu denen in Cu_A -Zentren auf und das $(\mu_4-S)Cu_4$ -Motiv zeigt Ähnlichkeit dem $(\mu_4-S)Cu_4$ -Motiven in Cu_Z -Zentren (siehe Kapitel 1).

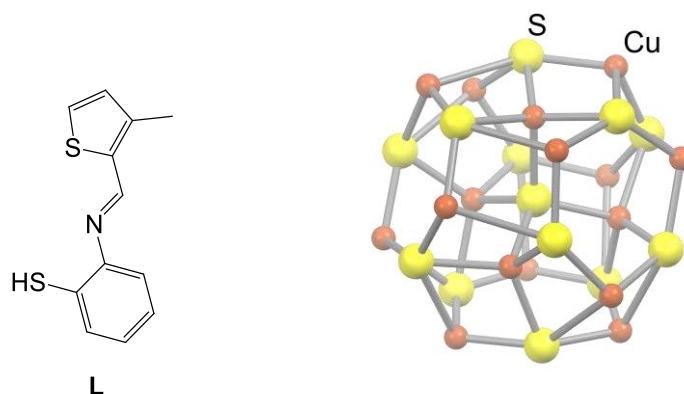


Abbildung 2-5: Links: Von PATRA und Mitarbeitern verwendeter Ligand L. Rechts: Molekülstruktur des Kerns von $[(L)_{12}Cu^I_5Cu^{II}_{11}(\mu_4-S)(\mu_4-O)_6]^+$. Die zwölf Liganden werden bis auf das Thiolat Schwefelatom aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[36]

Eine Strategie, um mittels Koordinationschemie möglichst große Käfigmoleküle zu erzeugen, ist der Einsatz von Liganden mit vielen Koordinationsstellen, da ein Überschuss an monodentatem Ligand meist zu mononuklearen Komplexen führt. Moleküle wie DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) sind jedoch trotz der in diesem Fall vorhandenen acht Koordinationsstellen keine geeigneten Liganden für die Erzeugung von großen Koordinationskäfigen, da sie sich aufgrund des flexiblen Rückgrats in einer *endo*-Koordination um ein einziges Metallion legen. Thiacalix[4]arene sind in der Lage, bis zu vier Metallionen in *exo*-Koordination zu binden, wobei weitere Koordinationsstellen an den Metallionen offen bleiben, die genutzt werden können um mit Hilfsliganden große Koordinationskäfige aufzubauen. Meist wird **H₄(TC[4])** in solvothermalen Reaktionen in der Gegenwart von Hilfsliganden (z.B. Tricarbonsäuren) mit Metallsalzen umgesetzt. Es kommt dabei zunächst zur Bildung von [M^t₄(TC[4])]-Einheiten (M^t = Metallion), die sich später mit Hilfsliganden zu großen Koordinationskäfigen zusammenfügen (Abbildung 2-6).

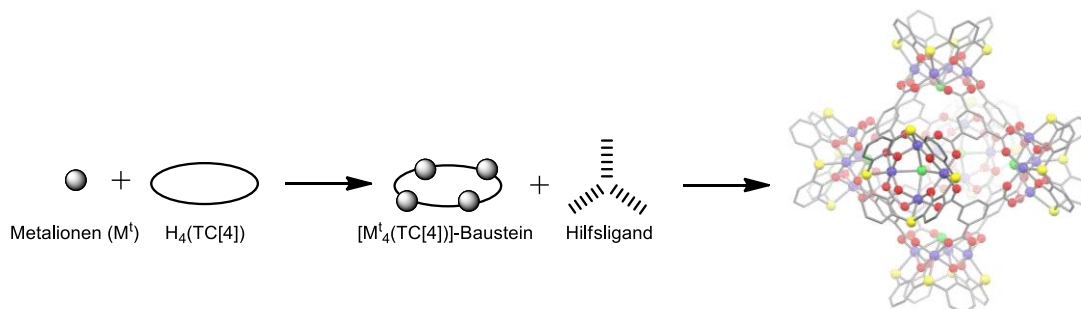


Abbildung 2-6: Reaktion von Metallionen mit **H₄(TC[4])** zu einem [M₄(TC[4])]-Baustein und anschließende Verknüpfung der Bausteine durch Hilfsliganden zu einem Koordinationskäfig. Auf der rechten Seite ist die Molekülstruktur des Koordinationskäfigs { [Co₄(TC[4])Cl]₆(BTC)₈ }⁶⁻ (BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) dargestellt.^[37] Gelb: Schwefel; Rot: Sauerstoff; Blau: Cobalt; Grün: Chlor. Wasserstoffatome und *p*-Phenylgruppen der Calixarene sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auf diese Weise sind bereits eine ganze Reihe von Metall-Thiacalix[4]aren-Koordinationskäfigen mit unterschiedlicher Größe dargestellt worden. Alle diese Käfige zeichnen sich durch einen zentralen Hohlraum aus, dessen Größe durch die Wahl der Hilfsliganden variiert werden kann.^[20] Ein Beispiel ist der oktaedrische Cluster { [Co₄(TC[4])Cl]₆(BTC)₈ }⁶⁻ (BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) (Abbildung 2-6). Die sechs [Co₄(TC[4])Cl]³⁺-Einheiten sind durch BTC-Liganden verbrückt. Sie bilden einen zentralen Hohlraum mit einem Durchmesser von ca. 13 Å.^[37] Die zentralen Hohlräume sind in der Regel mit fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen gefüllt, welche in der Kristallstruktur in der Regel nicht modelliert werden können.

Abgesehen von Koordinationskäfigen mit einem Hohlraum im Zentrum, wurden auch „nicht-hohle“ Metallcluster mit (TC[4])⁴⁻-Liganden synthetisiert, wie z.B. die Cluster des Typs [M^{III}₃₂O₁₆(OH)₈(CH₃OH)₆(TC[4])₆] (M^t = Co, Ni). Diese Cluster bestehen aus sechs [M₄(TC[4])]-

Einheiten mit insgesamt 24 Metallionen, die über 16 μ -Oxo- und 8 μ -Hydroxidoliganden zu einem Koordinationskäfig verbrückt werden. Im Inneren dieses Käfigs befindet sich ein achtkerniger Metallcluster, welcher durch 24 μ -Oxo/Hydroxidoliganden an den äußeren Koordinationskäfig gebunden ist.^[38] Ein aktuelles Beispiel, das zeigt, dass die Geometrie der Cluster auch von der Kugelform abweichen kann, ist der $\text{Fe}^{\text{II}}_{24}$ Cluster $[\text{Fe}_{24}\text{Cl}_8(\text{TC}[4])_6(\text{SO}_4)_6(\text{DMF})_6]^{4+}$ ^[39], der die Form eines flachen Ellipsoids annimmt. Jeweils drei der Thiacalix[4]arenliganden begrenzen den Cluster auf der Ober- und Unterseite des Ellipsoids (Abbildung 2-7).

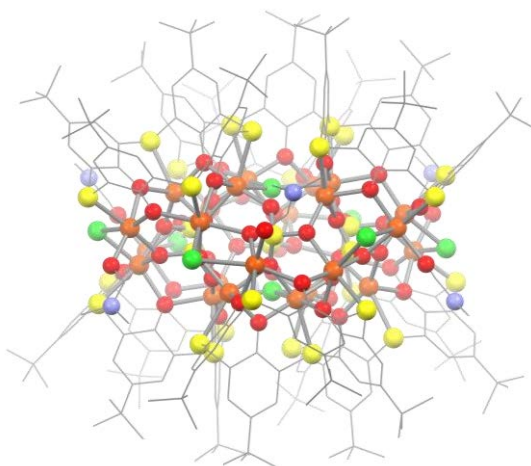


Abbildung 2-7: Molekülstruktur des $\text{Fe}^{\text{II}}_{24}$ Clusters $[\text{Fe}_{24}\text{Cl}_8(\text{TC}[4])_6(\text{SO}_4)_6(\text{DMF})_6]^{4+}$. Gelb: Schwefel; Rot: Sauerstoff; Orange: Eisen; Blau: Stickstoff; Grün: Chlor. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[39]

2.4 Wirt-Gast Chemie

Calixarene und Koordinationskäfige die Calixarenliganden enthalten bilden eine Vielzahl an Wirt-/Gastkomplexen (Inklusionskomplexe) mit kleinen Molekülen. Ursprünglich wurde lediglich die nicht kovalenten Wechselwirkungen zwischen einem Wirt- und einem Gastmolekül als supramolekulare Chemie bezeichnet. Die allgemeinere, erweiterte Definition beinhaltet ein Molekül (Wirt), welches mit einem anderen Molekül (Gast) durch Bindung einen Wirt-/Gastkomplex bzw. ein Supermolekül bildet. In der Regel handelt es sich dabei um ein Protein oder einen Makrozyklus mit einem Hohlraum sowie ein kleines Molekül oder Ion. Wirt und Gast verfügen über konvergierende Bindungsstellen, die eine nicht-kovalente Wechselwirkung ermöglichen. Jedoch sind Wechselwirkungen mit kovalenten oder ionischen Anteilen nicht kategorisch ausgeschlossen. Als bildlicher Vergleich wird oft das Fangen eines kleinen Balls mit einer Hand herangezogen. Das Wirtmolekül formt wie die Hand eine physische/sterische Barriere und hindert das Gastmolekül daran, sich zu entfernen. Diese Analogie hat jedoch ihre Grenzen: Während es keine anziehenden Kräfte zwischen der Hand und dem Ball gibt, bestehen zwischen Wirt- und Gastmolekül durchaus anziehende Kräfte. Die intermolekularen Kräfte umfassen sowohl

die typischen elektrostatischen und kovalenten Kräfte als auch z.B. π - π -Interaktionen, Van-der-Waals-Kräfte oder metallophile Wechselwirkungen.^[40]

Calixarene bilden Inklusionskomplexe und sind, eine entsprechende Verknüpfung vorausgesetzt, in der Lage, Nanokapseln zu bilden.^[41] Eines der wenigen Gebiete, in dem Calixarene bereits eine Anwendung in der Industrie finden, ist die Entsorgung von radioaktivem Abfall. Die Abtrennung von radioaktiven Caesiumisotopen aus belastetem Abwasser ist schwierig, da dieses immer auch Na^+ - und K^+ -Ionen enthält. Mit Calixarenen und Kronenethern ist eine zufriedenstellende Separation möglich.^[42] Thiocalixarene sind ebenfalls in der Lage, Inklusionskomplexe zu bilden.^[19] MIYANO und Mitarbeiter nutzten Thiocalix[4]arentetrasulfonat und Ionentauscher, um Spuren von chlorierten Lösungsmitteln aus Wasser zu entfernen. Die Ergebnisse zeigten, dass mit **H₄(TC[4])** eine bessere Separation erreicht werden kann als mit methylenverbrücktem Calixaren.^[43] Wie oben erwähnt, wurde aus $[\text{M}'_4(\text{TC}[4])]$ -Einheiten mittels Hilfsliganden eine Vielzahl von Koordinationskäfigen hergestellt, die jeweils auf ihr Potenzial Gase aufzunehmen untersucht wurden (Kap. 2.3). ZHENG und Mitarbeiter synthetisierten beispielsweise einen $\text{M}_{48}^{\text{II}}$ Cluster ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$, Abbildung 2-8), der in der Lage war, Methan/Propan Gemische mit hoher Selektivität zu trennen.^[44]

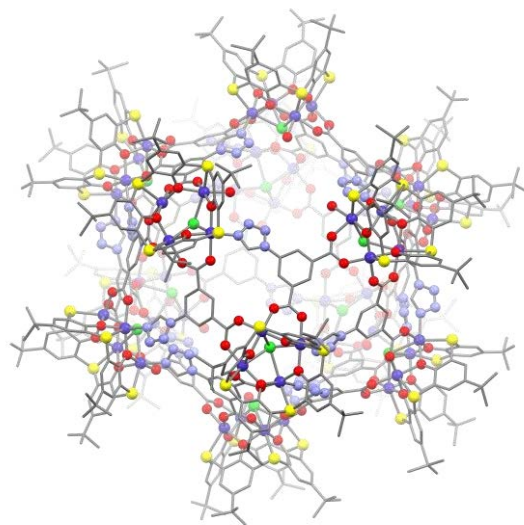


Abbildung 2-8: Molekülstruktur des von ZHENG und Mitarbeitern synthetisierten Koordinationskäfigs: $[\text{M}_{48}(\text{TC}[4])_{12}(\text{L})_{18}\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{L} = 5$ -(1H-tetrazol-1-yl)isophthalsäure). Gelb: Schwefel; Rot: Sauerstoff; Dunkelblau: Cobalt; Hellblau: Stickstoff; Grün: Chlor. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[44]

2.5 Auro- und metallophile Wechselwirkungen

Nach dem HSAB Prinzip sind Gold(I)-Ionen durch ihre d^{10} -Elektronenkonfiguration weiche Ionen, daher weisen sie eine hohe Affinität zur schwefelreichen Ligandenumgebung des **H₄(MTC[4])** auf. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Gold sind stark von relativistischen Effekten geprägt, die in diesem Element ihren Höhepunkt innerhalb der stabilen Elemente des

Periodensystems finden. Relativistische Effekte treten in signifikantem Maße ($>3\%$ Orbitalkontraktion) bei Atomen der Elemente ab der Ordnungszahl 55 (Cäsium, 6. Periode) und höher auf. Es zeigt sich daher teilweise ein starker Bruch in den Trends der Eigenschaften der Elemente einer Gruppe zwischen der 5. und 6. Periode. Der Name relativistische Effekte rührt daher, dass in diesen Atomen die Elektronen, vor allem die s-Elektronen mit Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern, sehr schnell sind und daher eine – relativ zur Lichtgeschwindigkeit – hohe Geschwindigkeit haben. Beim Gold ist dies 57.6% der Lichtgeschwindigkeit für die 1s Elektronen. Da die Schrödinger Gleichung die spezielle Relativitätstheorie nicht mit einbezieht, muss die Dirac-Gleichung verwendet werden, um diese Elektronen zu beschreiben.

Die daraus resultierenden relativistischen Effekte werden in direkte und indirekte relativistische Effekte unterteilt. Als direkter relativistischer Effekt wird die Kontraktion der s- und p-Orbitale bezeichnet. Die d- und f-Elektronen werden davon durch ihre geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern nur geringfügig beeinflusst. Gleichzeitig steigt die Abschirmung der s- und p-Orbitale durch ihre Kontraktion so stark an, dass diese stärker ins Gewicht fällt als die direkte relativistische Kontraktion, die auf die d- und f-Orbitale wirkt. Daraus resultiert der indirekte relativistische Effekt der d- und f-Orbitalexpansion. Die herausragende Position des Goldes bei der Auswirkung dieser Effekte auf die Eigenschaften der Elemente kann mit dem vergleichsweise kleinen Energieunterschied der 5d- und der 6s-Orbitale begründet werden. Auf relativistische Effekte zurückzuführen sind unter anderem die goldene Farbe, das sehr positive Redoxpotenzial sowie die größte Pauling-Elektro negativität.^[45] Außerdem hat das Au^{I} -Ion die Möglichkeit $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ -Bindungen einzugehen. Mit dem Aufkommen der Einkristallröntgenstrukturanalyse in den 1960er Jahren wurde es möglich, einen besseren Einblick in die Strukturchemie von Gold(I)-Verbindungen zu erhalten. Gold(I)-Ionen bevorzugen, auch aufgrund ihres inerten s-Elektronenpaares, im Gegensatz zu Kupfer(I)- und Silber(I)-Verbindungen, eine lineare Koordination. Erste Beobachtungen hierzu wurden unter anderem von JONES zusammengefasst.^[46] Die Kristallstrukturen zeigten, dass einige Gold(I)-Verbindungen sehr kurze $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ -Abstände aufwiesen, wie z.B. das Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ (2.76 \AA).^[47] Lineare Gold(I)-Komplexe mit kleinen Liganden (vor allem Halogenidoliganden, kleine Phosphane und Nitrile) zeigten im Festkörper eine Anordnung in Multimeren, Kettenpolymeren oder Schichten (Abbildung 2-9).

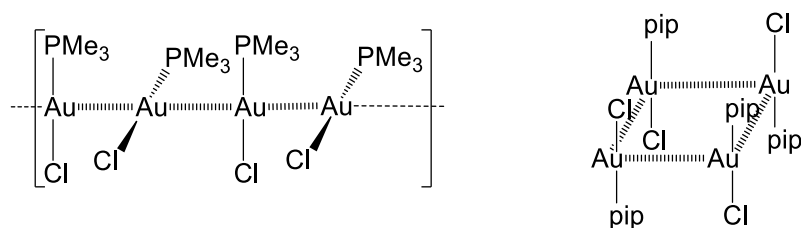


Abbildung 2-9: Links: Ausschnitt aus der Struktur einer Kette von Me_3PAuCl -Einheiten im Festkörper^[48]; Rechts: Tetramere Struktur von $[\text{AuCl}(\text{pip})]_4$ (pip = Piperidin).^[49]

Dieses Verhalten wird als Auophilie bezeichnet und wurde seit ca. 1990 von verschiedenen Gruppen beschrieben und untersucht.^[50] Mit theoretischen Methoden wurde gezeigt, dass die Bindungssituation zwischen den Gold(I)-Ionen nicht zufriedenstellend mit der kovalenten Bindungstheorie beschrieben werden kann. Es handelt sich – ähnlich wie im Fall von Van-der-Waals-Kräften – um eine schwache, nicht gerichtete Dispersionswechselwirkung, die durch induzierte Dipole in der Elektronenwolke der Goldatome entsteht. Der $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ -Abstand beträgt in der Regel 3.0 \AA , kann jedoch zwischen 2.8 und 3.5 \AA variieren. Die Bindungsenergie liegt zwischen 5 und 15 kcal mol^{-1} . Damit ist die auophile Bindung eindeutig im Bereich der schwachen Wechselwirkungen einzuordnen. Sie ist stärker als normale Van-der-Waals-Kräfte, jedoch schwächer als Wasserstoffbrückenbindungen und wurde daher auch schon als „Super-Van-der-Waals-Kraft“ bezeichnet. Auophile Wechselwirkungen spielen sowohl in der homogenen Goldkatalyse^[45] als auch in der Beschreibung von Goldoberflächen und Nanopartikeln^[51] eine zentrale Rolle. Außerdem werden sie genutzt, um die Dimensionalität funktionaler supramolekularer Materialien zu erhöhen.^[52]

Das Konzept der Auophilie wurde später zur Metallophilie^[53] erweitert, nachdem experimentelle Befunde Hinweise darauf geliefert hatten, dass sich die Interaktion zwischen d^{10} -Zentren nicht auf Gold(I)-Ionen beschränkt. Es gibt viele Varianten der metallophilen Wechselwirkung für Elemente mit gefüllten d^{10} - oder s^2 -Orbitalen oder „pseudo-gefüllten“ d^8 -Orbitalen.^[54] Eine der ersten Untersuchungen zu diesem Thema war die von HOFFMANN und Mitarbeitern zu verschiedenen Kupfer(I)-Komplexen (Abbildung 2-10).^[55] Einen sehr guten Überblick gibt der Übersichtsartikel von PYYKKÖ.^[56]

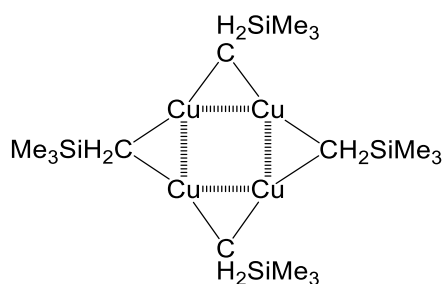


Abbildung 2-10: Struktur des Tetramers $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_4$.^[55]

Metallophile Wechselwirkungen finden aktuell z.B. auch in Metalloliganden Verwendung. Dabei werden Übergangsmetallkomplexe hergestellt, die in der Lage sind, weitere Metalle zu binden und dadurch neue Supramolekulare Strukturen zu bilden. Der Arbeitsgruppe um PERIS gelang es, mit einem pinzettenartigen Metalloliganden, welcher zwei Gold(I)-Ionen enthält, Thallium-, Kupfer- und Silberkomplexe zu synthetisieren (Abbildung 2-11).^[57]

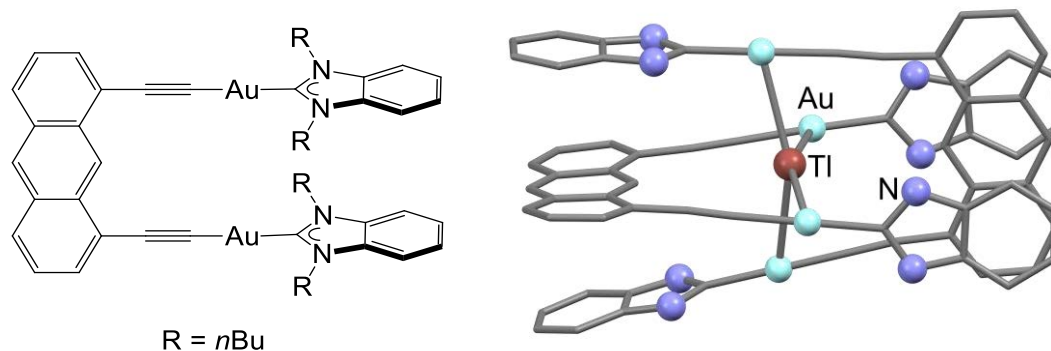


Abbildung 2-11: Links: Von PERIS und Mitarbeitern hergestellter Metalloligand. Rechts: Molekülstruktur eines Thalliumkomplex dieses Metalloliganden.^[57] Gegenionen, Wasserstoffatome sowie *n*-Butylgruppen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Einige dieser Komplexe zeigen im Feststoff eine reversible Farbänderung in Gegenwart von Acetonitril- oder Ammoniakdämpfen (Vapochromie). Die Molekülstruktur des Thalliumkomplexes zeigt, dass das Thalliumion die vier Gold(I)-Ionen der Metalloliganden mit kurzen Tl⋯Au-Abständen bindet (3.0503(7)-3.1163(6) Å).

3 Ausgangssituation und Ziel der Arbeit

p-tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren (**H₄(MTC[4])**) bietet im Vergleich zum bekannteren *p*-tert-Butylcalix[4]aren erweiterte Bindungsmöglichkeiten für Metallionen an den Thioetherbrücken. Obwohl für **H₄(MTC[4])** bereits seit 2002 ein ergiebiger Syntheseweg bekannt war, ist die Anzahl der bekannten Komplexe ungewöhnlich klein (Kap. 2.2), so dass im Rahmen dieser Arbeit das Koordinationsverhalten weiter ausgelotet werden sollte. Beispielsweise sollte **H₄(MTC[4])** hervorragend als Plattform dienen können, um mehrere Metallzentren in einer schwefelreichen Umgebung zu platzieren. Kupfer(I)-Ionen in einer schwefelhaltigen (Cystein-) Umgebung sind besonders in biologischen Systemen von hoher Relevanz.^[2,5,58] Zink(II)-Ionen kommen in biologischen Systemen ebenfalls häufig in einer Schwefelumgebung vor.^[5,59,60]

Ziel dieser Arbeit war es, das Potenzial von **(MTC[4])⁴⁻**-Liganden zum Aufbau von mehrkernigen Komplexen mit weichen Metallionen mit d¹⁰-Elektronenkonfiguration zu testen. Die Funktion der Metallionen Cu^I und Zn^{II} in biologischen Systemen lieferte die anfängliche Inspiration, jedoch erschien auch die Untersuchung anderer Metalle wie Nickel, Silber und Gold in Verbindung mit **(MTC[4])⁴⁻**-Liganden lohnenswert, da diese Metalle durch ihre jeweils bevorzugten Koordinationsgeometrien neue Strukturen und Koordinationsmöglichkeiten an **H₄(MTC[4])** aufzeigen könnten. Daher wurde die Zielstellung im Verlauf der Arbeit auch auf Metallionen ausgeweitet, die nicht von biologischer Relevanz sind.

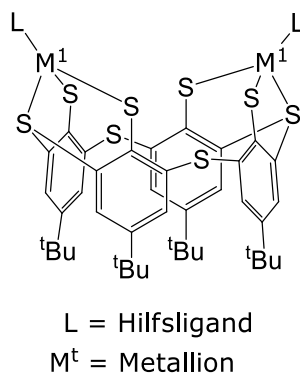


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines möglichen Metallkomplexes [(LM^t)₂(MTC[4])].

Im explorativen Teil der Arbeit sollten verschiedene Wege gefunden werden, um Metallkomplexe mit **H₄(MTC[4])** zu synthetisieren (Abbildung 3-1). Dabei sollten sowohl die Anzahl der Metallzentren, als auch die Hilfsliganden variiert und wenn möglich gezielt verändert werden. Außerdem war es von Interesse, wie die *exo*-koordinierten Metallionen bei Abwesenheit starker Liganden eine koordinative Absättigung erreichen und welche supramolekularen Aggregate dabei entstehen.

Die synthetisierten Komplexe sollten im investigativen Teil der Arbeit auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Dazu sollten Einkristallröntgenstrukturaufklärung, NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und die Elementaranalyse genutzt werden. Aufgrund der Komplexität der hergestellten Verbindungen, waren die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse dabei von enormer Wichtigkeit. Sie waren z.B. mitunter essenziell um z.B. die NMR-Spektren vollständig zu interpretieren.

Bezüglich der Eigenschaften war es von Interesse, zu untersuchen wie sich unterschiedliche Hilfsliganden auswirken und wie die Metallionen die vorgegebene Geometrie des Calixarenliganden mit ihrer bevorzugten Koordinationsgeometrie sowohl im Festkörper als auch in Lösung vereinbaren. Elektrochemische Untersuchungen sollten die Redoxeeigenschaften der synthetisierten Komplexe aufklären und potenzielle Anwendungen in der Katalyse aufzeigen. Die Eigenschaften supramolekularer Aggregate insbesondere bezüglich der Einlagerung kleiner Moleküle, sollte ebenfalls untersucht werden.

4 Diskussion

4.1 Ligandvorläufer

Um weiche Metallkationen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration in eine Umgebung mit vielen weichen Schwefelliganden zu bringen, wurde **H₄(MTC[4])** als Ligandvorläufer ausgewählt (Kap. 2.1). Der Ligand bietet bis zu vier Koordinationsstellen (oder auch -taschen) für Metalle, die von jeweils zwei (μ_2)-Thiolatfunktionen und einem Thioetherdonor gebildet werden. Eine weitere Koordinationsmöglichkeit für Metalle besteht in der Mitte des Makrozyklus zwischen zwei bzw. vier Thiolatfunktionen. **H₄(MTC[4])** liegt sowohl in Lösung als auch im Feststoff überwiegend in der *1,3-flipped*-Konformation vor (Kap. 2.1) und ist in Toluol, Diethylether, THF, DCM, Chloroform und Aceton löslich. Pentan, DMSO, Acetonitril und Methanol lösen die Verbindung nicht. Trotz seiner vier Thiolgruppen ist **H₄(MTC[4])** geruchslos. Die Lagerung erfolgte in Braunglas in einer Argon Glovebox, und **H₄(MTC[4])** ließ sich zwei Jahre als Feststoff lagern, ohne dass Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum auftraten.

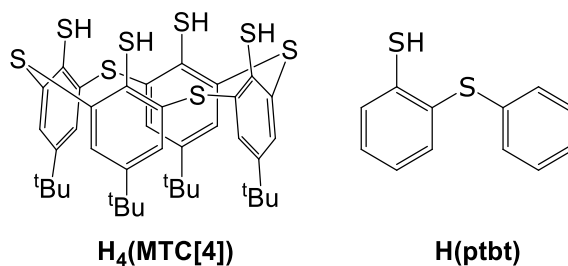
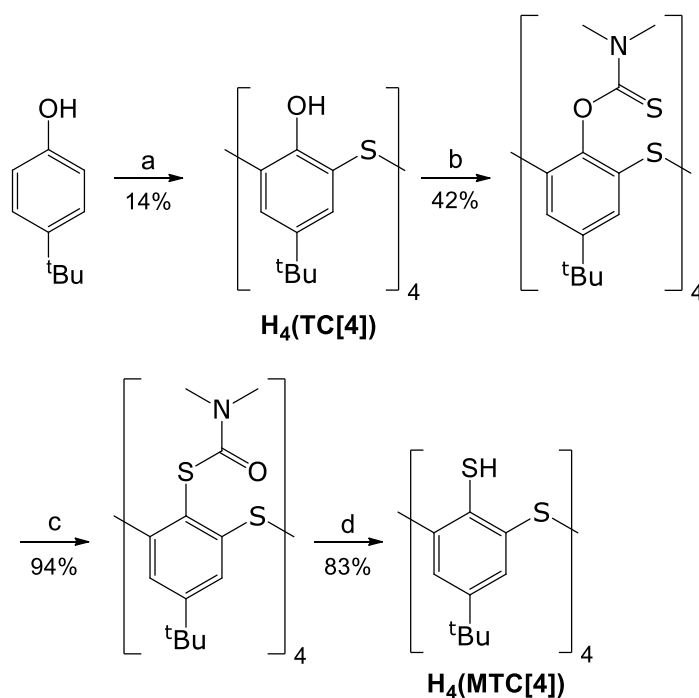


Abbildung 4-1: Ligandvorläufer **H₄(MTC[4])** und **H(ptbt)**.

Da die Synthese von **H₄(MTC[4])** aufwendig ist, und makrozyklische Moleküle teilweise andere Koordinationsmuster aufweisen als kleinere Liganden mit ähnlichen Gruppen, wurde zusätzlich 2-(Phenylthio)-benzenethiol (**H(ptbt)**) (Kap. 4.1.3) als Ligandvorläufer synthetisiert. Der Einsatz von **H(ptbt)**, das als Ausschnitt aus **H₄(MTC[4])** betrachtet werden kann, sollte bei Bedarf einen schnellen Überblick über die Redox- und Koordinationschemie der Metallvorläufer gegenüber den Funktionen und Strukturelementen von **H₄(MTC[4])** geben. Die Synthese erfolgte in einem einzigen Schritt und in hohen Ausbeuten.

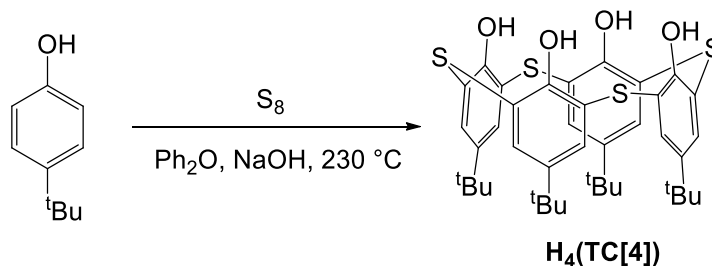
4.1.1 *p*-tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren (H₄(MTC[4]))

Die Synthese des Ligandvorläufers *p*-tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren (Schema 4-1) orientiert sich an literaturbekannten Vorschriften mit eigenen Modifikationen, die in den folgenden Kapiteln sowie im Experimententeil (Kap. 6.3) detailliert erläutert sind.^[16,17,24]



Schema 4-1: Übersicht der Synthese von **H₄(MTC[4])** mit Ausbeuten. Reaktionsbedingungen: (a) Schwefel, NaOH, Ph₂O, 230 °C; (b) K₂CO₃, *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid, Aceton, 56 °C; (c) 300 °C, Feinvakuum; (d) N₂H₄·H₂O, THF, 66 °C.

4.1.1.1 Synthese des *p*-tert-Butylthiacalix[4]arens



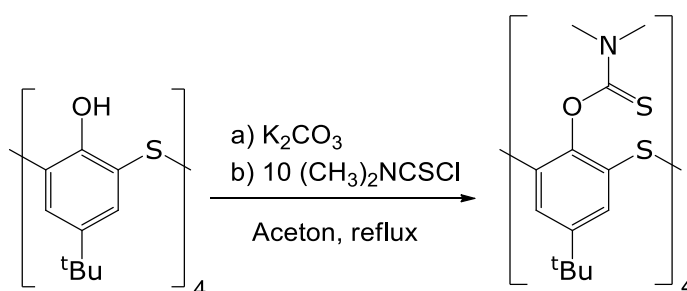
Schema 4-2: Synthese von **H₄(TC[4])**.

Die Synthese des *p*-tert-Butylthiacalix[4]arens (**H₄(TC[4])**) nach der Vorschrift von MIYANO und Mitarbeitern wurde bereits mehrfach in der Arbeitsgruppe LIMBERG durchgeführt, erreichte aber nie hinreichende Ausbeuten.^[16] Gerade im Hinblick auf die weiteren drei Schritte die zur Thiolfunktionalisierung nötig war, war es wünschenswert die Ausbeute zu erhöhen. Die Synthese nach der Vorschrift von SHRIVASTAV und Mitarbeitern bietet eine bessere Möglichkeit der Synthese mit günstigen Edukten und Lösungsmitteln. Die Publikation enthält außerdem eine genaue Studie zu wichtigen Parametern wie z.B. Temperatur, Template und Lösungsmittel sowie den Vorschlag eines Reaktionsmechanismus.^[17]

Schwefel wurde mit *p*-tert-Butylphenol und NaOH in Diphenylether gelöst bzw. suspendiert und stufenweise über mehrere Stunden auf 230 °C erhitzt. Die Aufreinigung erfolgte durch

Umkristallisation in Chloroform. Grundsätzlich folgte die durchgeführte Synthese der Literaturvorschrift von PATEL *et al.* (Schema 4-2), jedoch wurde sie, aufgrund der sehr langen Reaktionsdauer, in zwei Schritten durchgeführt und die Reaktionslösung zwischendurch über Nacht bei Raumtemperatur gelagert (Kap. 6.3.2). Dies hatte keine negative Auswirkung auf die Ausbeuten. Die Ausbeuten waren sehr schwankend und mitunter war es noch nicht einmal möglich das Produkt zu isolieren. Wahrscheinlich war in diesen Fällen die zur Cyclisierung nötige Temperatur nicht lange genug gehalten worden. Mit größeren Mengen als den angegebenen zu arbeiten ist möglich, jedoch resultierten daraus Probleme, die Reaktionstemperaturen zu erreichen und zu halten.

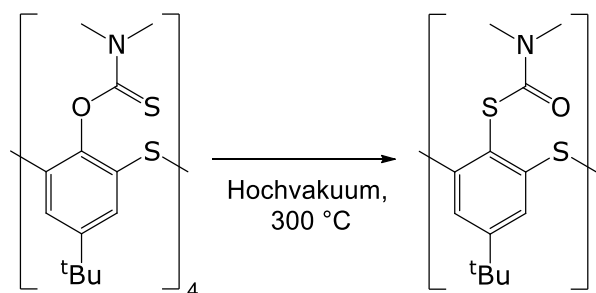
4.1.1.2 Veresterung von $H_4(TC[4])$



Schema 4-3: Veresterung von $H_4(TC[4])$ mit *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid.

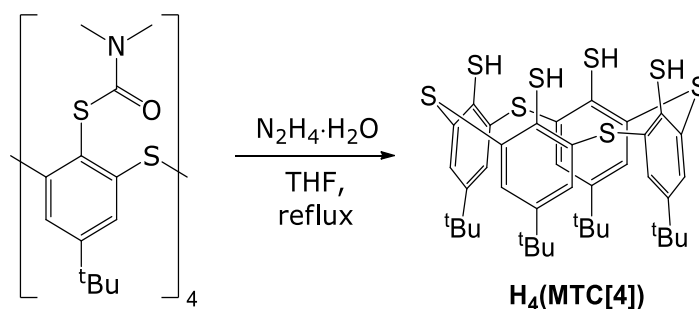
Die weiteren Schritte zur Modifikation der Hydroxygruppen orientierten sich an der Arbeit von HOSSEINI und Mitarbeitern.^[24] Diese umfasst auch eine Detailstudie zur Bildung der Nebenprodukte und von Isomeren, die in dieser Arbeit nicht von Interesse waren. Im ersten Schritt wurden die Hydroxygruppen des $H_4(TC[4])$ mit *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid verestert (Schema 4-3). Für eine vollständige Veresterung hat es sich als nötig erwiesen, einen Überschuss an *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid zu verwenden und im Unterschied zur Literaturvorschrift die Reaktion für 60 h laufen zu lassen. Aufgrund der Größe der Ansätze wurde die Umkristallisation aus Dichlormethan an Stelle von Säulenchromatografie als Aufreinigungsmethode gewählt. Die Lösungen des Produkts in Dichlormethan können einen extrem hohen Übersättigungsgrad erreichen. Zum Lösen von 10 g des Rohprodukts waren z.B. 100 mL DCM nötig. Danach war es jedoch möglich, die Lösung am Rotationsverdampfer auf 30 mL einzuengen, ohne dass ein Niederschlag ausfiel. Die Kristallisation erfolgte dann bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von einer Woche. Lediglich die erste Fraktion der Kristallisation war frei von Nebenprodukten. Bei letzteren handelt es sich hauptsächlich um nicht vollständig verestertes Thiocalixaren. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge konnte das verunreinigte Produkt jedoch erneut in der Veresterung umgesetzt werden.

4.1.1.3 Newman Kwart Umlagerung



Schema 4-4: Newman Kwart Umlagerung von Tetra(O)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren zu Tetra(S)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren.

Die Umlagerung von Tetra(O)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren ((Me₂NCSO)₄MTC[4]) zu Tetra(S)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren ((Me₂NCOS)₄MTC[4]) erfolgte bei 300 °C im Feinvakuum (Schema 4-4).^[24] Dazu wurde der Glasofen einer Kugelrohrdestille genutzt. Die Umwandlung ließ sich leicht verfolgen, da der pulverförmige Feststoff sich rosa färbte. Ein rosa Belag setzte sich schließlich in einem dünnen Film auf den kälteren Zonen des Glaskolbens ab und wurde nach der Reaktion mit einem Tuch entfernt. Vermutlich handelte es sich dabei um niedermolekulare Nebenprodukte aus dem vorherigen Reaktionsschritt.

4.1.1.4 Reduktion von Tetra(S)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren zu H₄(MTC[4])

Schema 4-5: Reduktion von Tetra(S)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren mit Hydrazinmonohydrat.

Die Reduktion des Tetra(S)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren (Schema 4-5) wurde wie in der Literaturvorschrift mit Hydrazinmonohydrat durchgeführt.^[24] Wie im Veresterungsschritt (Kap. 4.1.1.2) war auch hier eine längere Reaktionszeit (70 h) gegenüber der Literaturvorschrift nötig, um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten. Die Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation in Dichlormethan. Das verunreinigte Produkt aus der Mutterlauge konnte als Edukt erneut für die Reaktion eingesetzt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **H₄(MTC[4])** (Abbildung 4-2) zeigt ein scharfes Singulett-Signal bei 7.76 ppm, welches durch die aromatischen Protonen hervorgerufen wird. Ein weiteres Singulett bei 1.09 ppm wird durch die *tert*-Butylprotonen verursacht. Die Thiolprotonen führen zu einem breiten Signal bei 4.93 ppm.

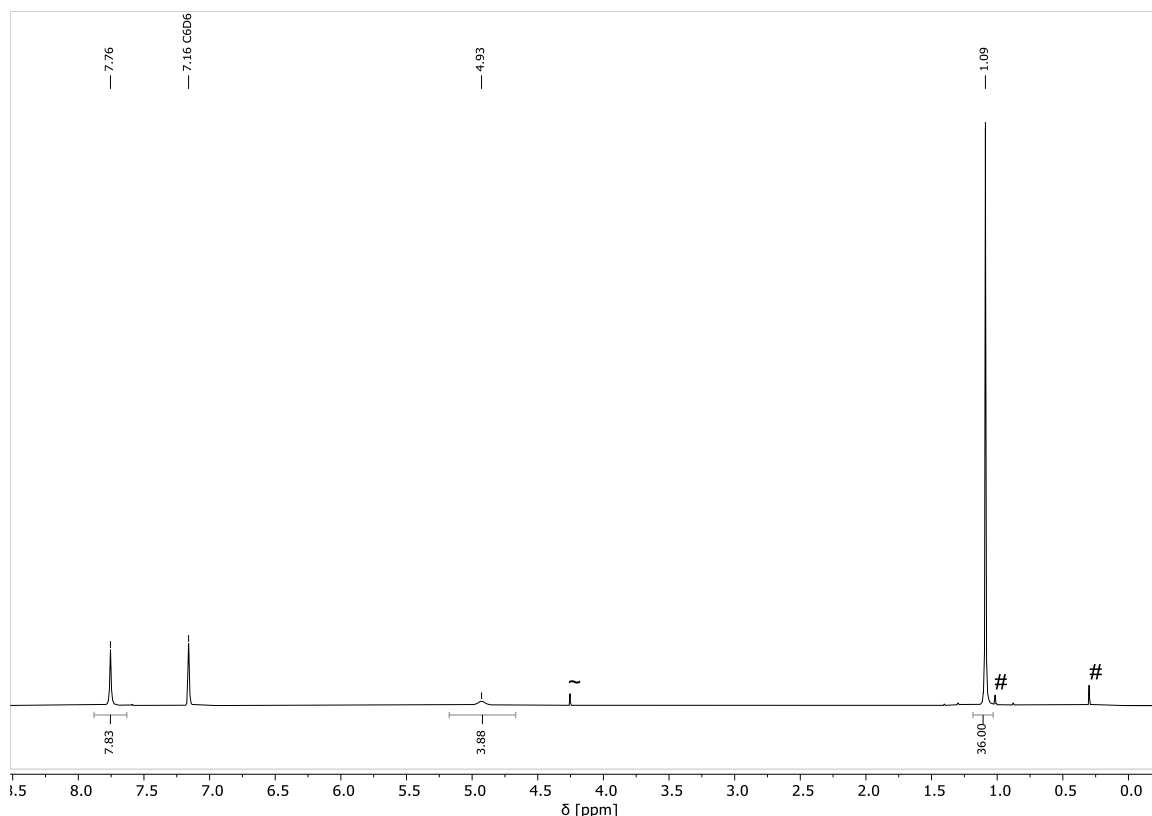


Abbildung 4-2: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ in C_6D_6 . #: Schliff fett; ~: Dichlormethan.

4.1.1.5 Molekülstruktur von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten aus der Umkristallisation von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ in Dichlormethan gewonnen werden. Die Struktur von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ wurde bereits 1999 mit anderen Strukturparametern von FISCHER und Mitarbeitern publiziert.^[24,25] Die Molekülstruktur von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ zeigt das Molekül in einer *1,3-flipped*-Konformation (Abbildung 4-3). Dies ist die energetisch günstigste Konformation, da nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Thiolgruppen vorliegen. Im Gegensatz dazu liegen *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren und $\text{H}_4(\text{TC}[4])$ in einer *cone*-Konformation vor, die durch starke Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen stabilisiert wird (Kap. 2.1). In $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ hingegen überwiegt die sterische Abstoßung der *tert*-Butylgruppen. In der *1,3-flipped*-Konformation stehen sich die Phenylringe jeweils fast parallel gegenüber. Die Thiolprotonen wurden auf der Elektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen sind immer jeweils zwei Protonen zu einer Thioethergruppe ausgerichtet (H2-S2 2.570(18), H1-S2 2.69(3) Å), so dass zwei der vier Thioethergruppen ohne Thiol-Wechselwirkung verbleiben. Dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Thiolen und Thioethergruppen in $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ bestehen, wurde bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen durch NMR- und IR-Untersuchungen sowie DFT-Rechnungen gezeigt.^[27,28]

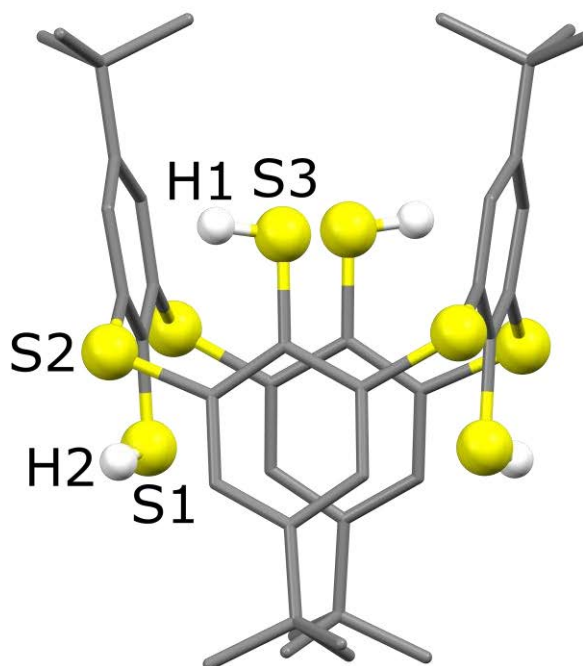


Abbildung 4-3: Molekülstruktur von **H₄(MTC[4])**. Ein DCM-Molekül sowie Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thiol-Protonen werden dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1–H2 1.152(19), H2–S2 2.570(18), S3–H1 1.09(3), H1–S2 2.69(3), C1–S1–H2 94.7(9), C11–S3–H1 97.7(15).

4.1.2 Deprotonierung von **H₄(MTC[4])**

Die Deprotonierung von **H₄(MTC[4])** erfolgte in den meisten der innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen mit Natriummethoxid. Zuvor war mittels IR-Spektren überprüft worden, ob eine vollständige Deprotonierung mit Natriummethoxid möglich ist. Das IR-Spektrum von **H₄(MTC[4])** zeigt bei 2536 cm^{-1} eine Bande für die SH-Streckschwingung mit einer schwachen Intensität (Abbildung 4-4). Um **H₄(MTC[4])** zu deprotonieren, wurden 20 mg **H₄(MTC[4])** eingewogen und in 2 mL THF gelöst. Dann wurden 4 Äq. Natriummethoxid hinzugegeben und 1 h lang gerührt. Es entstand eine schwach gelbliche Lösung und geringe Mengen an farblosen Niederschlag. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und ein ATR-IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4-4). Das Spektrum zeigt deutlich, dass die Bande der SH-Streckschwingung nicht mehr vorhanden ist.

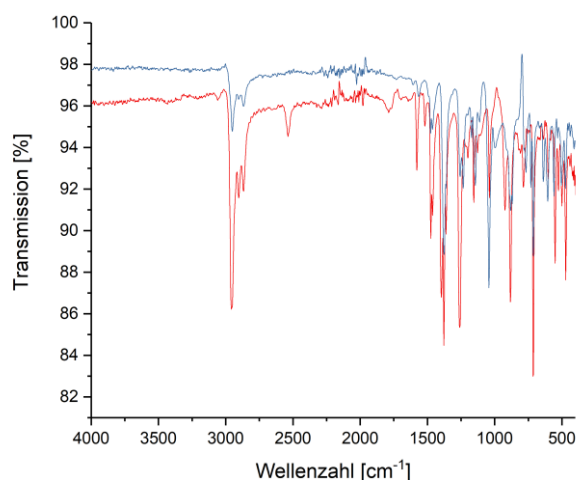
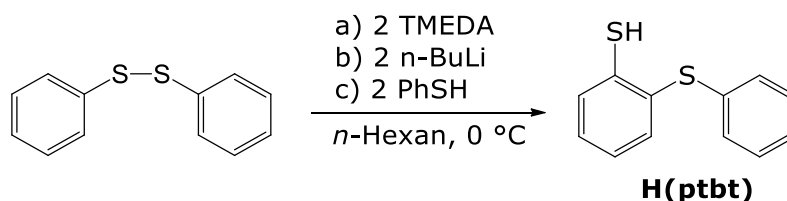


Abbildung 4-4: ATR-IR-Spektren von **H₄(MTC[4])** (rot) und **Na₄MTC[4]** (blau). Gemessen als Feststoff.

4.1.3 2-(Phenylthio)-benzenthioi (H(ptbt))

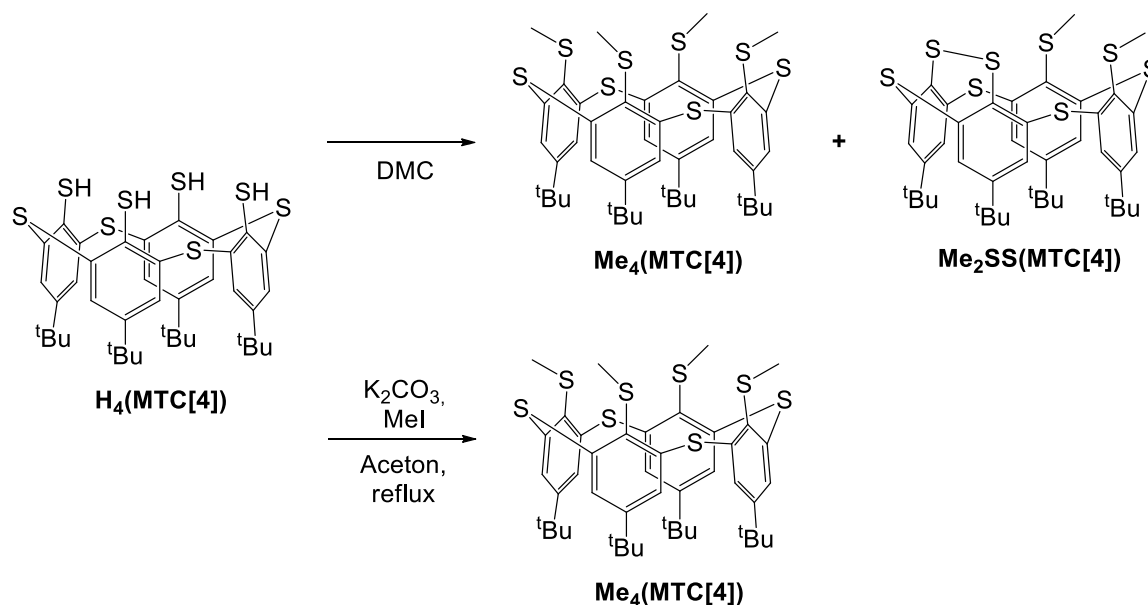


Schema 4-6: Synthese von 2-(Phenylthio)-benzenthioi (**H(ptbt)**).

Die Synthese von 2-(Phenylthio)-benzenthioi (**H(ptbt)**) erfolgte nach der Methode von MARCHIO und Mitarbeitern.^[61]

4.2 Modifikation der Ligandvorläufer

Die Modifikation von **H₄(MTC[4])** mit Methyl- bzw. Trimethylsilylgruppen bzw. die gezielte Oxidation von Thiolgruppen zu Disulfid-Einheiten sollten durchgeführt werden, um eine unkontrollierte Oxidation der Thiolgruppen durch Metallvorläufer in Komplexbildungsreaktionen zu vermeiden. Letztere führte im Rahmen dieser Arbeit dazu, dass in vielen Reaktionen mit oxidierenden Metallvorläufern keine sauberen Produkte isoliert werden konnten. Nickel-, Gold- und Silberionen zeigten bspw. in Komplexbildungsreaktionen dieses Verhalten, wenn nicht Metallvorläufer mit starken Phosphinliganden eingesetzt wurden, um die Oxidationsstufe der Metallionen zu stabilisieren. Die Oxidation der Thiolgruppen zu Disulfidbrücken wird, dadurch dass es sich um eine intramolekulare Reaktion handelt, zusätzlich begünstigt.

4.2.1 Methylierung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ Schema 4-7: Methylierung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$. DMC: Dimethylcarbonat.

Die Methylierung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ wurde zunächst mittels Dimethylcarbonat (DMC) durchgeführt (Schema 4-7). Dabei wurde eine Vorschrift zur Methylierung von aromatischen Thiolen verwendet.^[62] Diese Synthese ergab jedoch ein Gemisch von $\text{Me}_4(\text{MTC}[4])$ und $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$ welches durch Säulenchromatografie oder Kristallisation schwer zu trennen war (Kap. 4.2.1.1). Um die Ausbeute zu verbessern, wurde eine Vorschrift zur Alkylierung von Hydroxygruppen in Thiacalixarenen mit Methyljodid verwendet.^[63] Das Produkt dieser Synthese konnte über Kristallisation aufgereinigt werden (78% Ausbeute). Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_4(\text{MTC}[4])$ in $\text{DCM}-d_2$ zeigt zwei Signalsätze, die von zwei Konformeren hervorgerufen werden. Das *1,3-flipped*-Konformer erzeugt Signale bei 7.78 und 1.93 ppm, die den aromatischen Protonen und den Methylprotonen zugeordnet werden können. Die entsprechenden Signale des *cone*-Konformers erscheinen im Spektrum bei 7.42 und 2.17 ppm. Die *tert*-Butylsignale beider Konformere liegen jeweils bei 1.26 ppm. Die Integration der Signale ergibt, dass ca. 25% von $\text{Me}_4(\text{MTC}[4])$ als *cone*-Konformer vorliegen, und 75% als *1,3-flipped*-Konformer. Ein ^1H -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 zeigt ähnliche Signale, jedoch lagen nur 10% der Substanz als *cone*-Konformer vor.

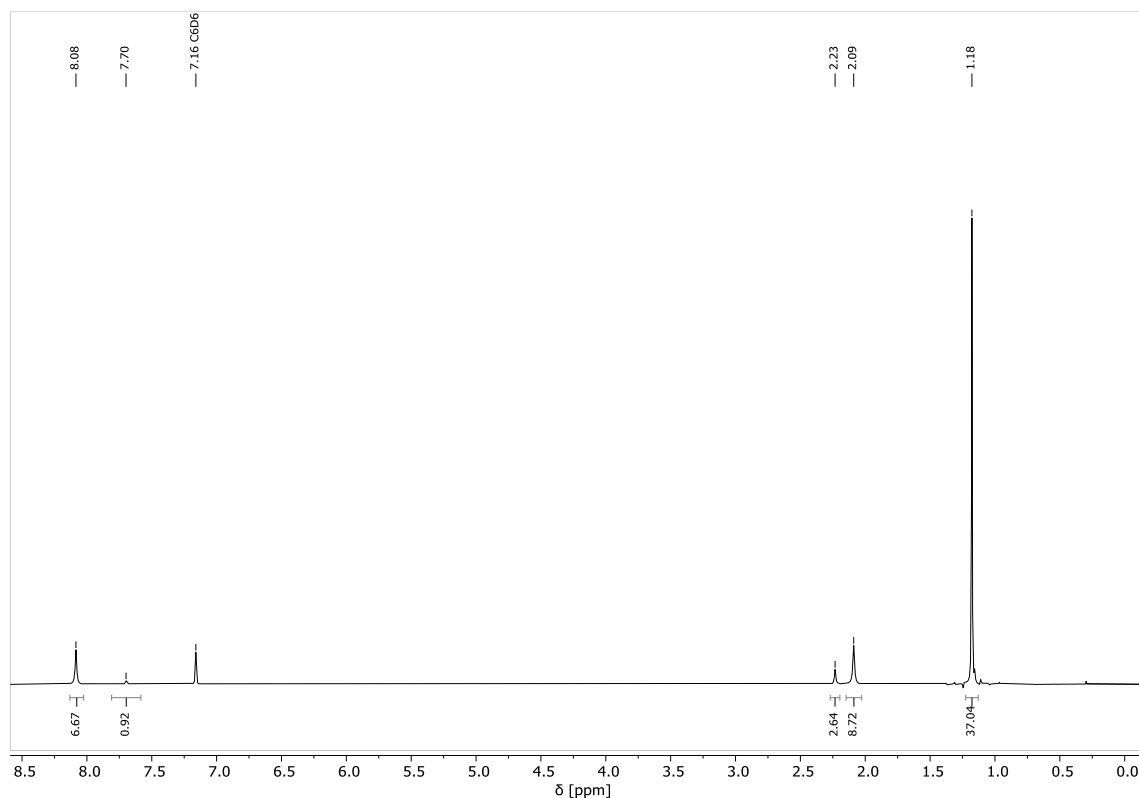


Abbildung 4-5: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ in C_6D_6 .

4.2.1.1 Nebenprodukt $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[\mathbf{4}])$

Das Nebenprodukt $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ wurde nach der Methylierung mit Dimethylcarbonat (DMC) gewonnen und isoliert (Schema 4-7). Die deprotonierten Thiolgruppen waren vermutlich durch Luftsauerstoff zu Disulfidbrücken oxidiert worden. Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ erwies sich in späteren Komplexbildungsreaktionen nützlich, um durch Vergleich zu erkennen, ob Thiolgruppen des $\text{H}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ durch Metallvorläufer oxidiert wurden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt vier Dubletts, die durch die aromatischen Protonen hervorgerufen werden bei 8.38, 7.74, 7.53 und 7.45 ppm (Abbildung 4-6). Weiterhin wurde ein Singulett bei 2.36 ppm beobachtet, das den Methylgruppen zugeordnet werden kann. Die *tert*-Butylgruppen erzeugen zwei Singulett-Signale bei 1.14 und 1.05 ppm. Die Erklärung für diese Aufspaltung wird erst aus der Molekülstruktur ersichtlich (Kap. 4.2.1.2). Diese zeigt, dass $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ in einer partial-cone-Konformation vorliegt. Diese ist durch die Disulfidbrücke relativ starr.

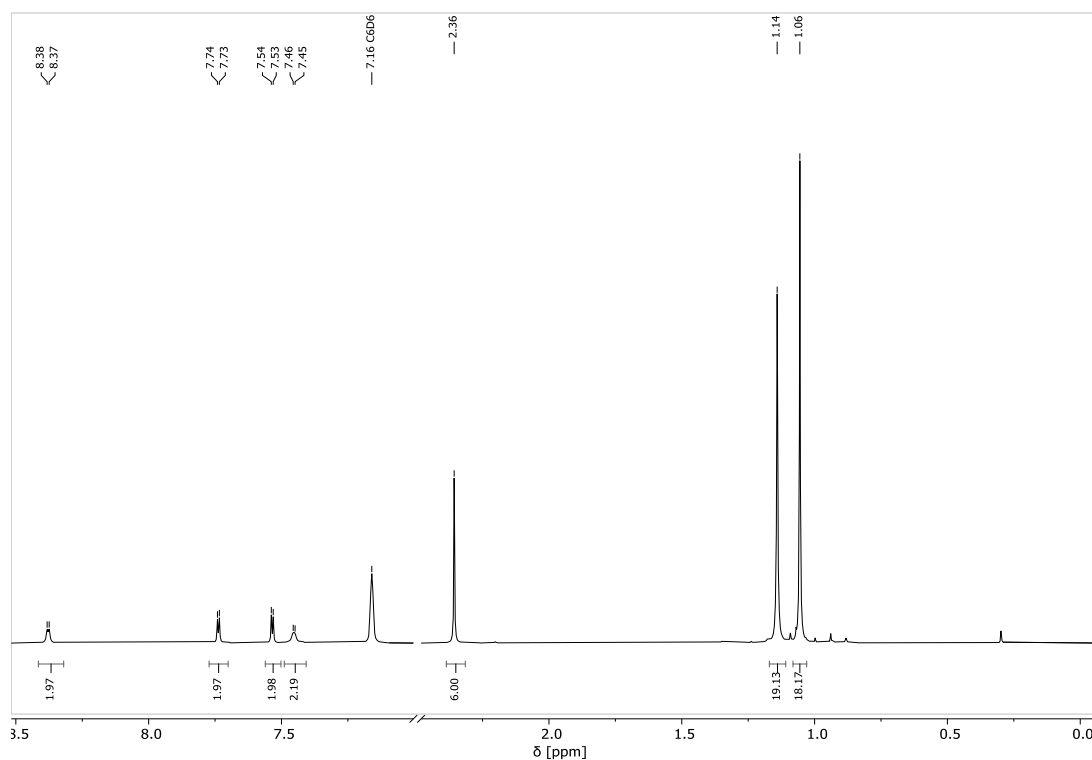


Abbildung 4-6: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$ in C_6D_6 .

4.2.1.2 Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$

Die Molekülstruktur zeigt dass der Makrozyklus von $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$ in einer in einer partial-cone-Konformation vorliegt (Abbildung 4-7). Diese wird durch die Disulfidbrücke zwischen S3 und S2 versteift.

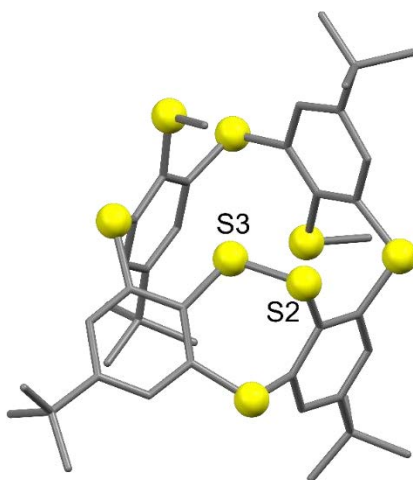
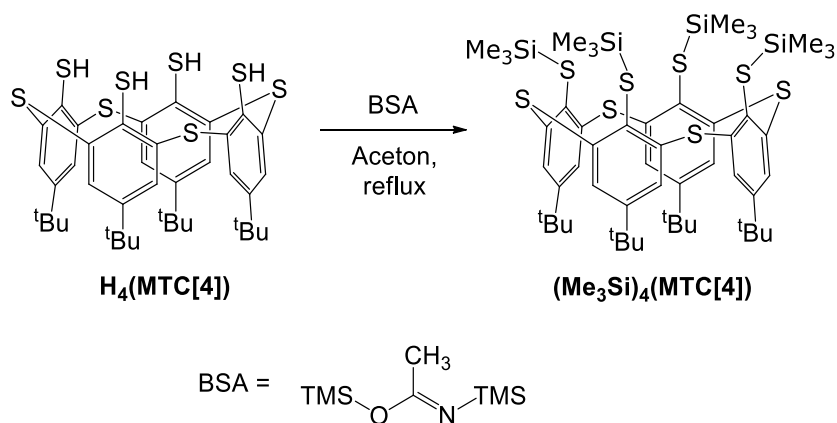


Abbildung 4-7: Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$. Die Fehlordnung in einer der Methylgruppen sowie Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S2–S3 2.0447(11), C1–S2–S3 99.10(6), C31–S3–S2 108.31(6).

4.2.2 Silylierung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ Schema 4-8: Silylierung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ durch *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA).

Die Silylierung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ wurde mittels eines Überschusses von *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid erreicht (Schema 4-8). Die Aufreinigung erfolgte über Kristallisation. Das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_4(\text{MTC}[4])$ zeigt die Singulett-Signale der aromatischen Protonen und *tert*-Butylprotonen bei 8.09 und 1.33 ppm sowie das Singulett-Signal der Trimethylsilylgruppen bei 0.43 ppm. Aufgrund der Kristallstruktur (Abbildung 4-8) ist davon auszugehen, dass nur das *1,3-flipped*-Konformer in Lösung vorliegt und durch die großen Trimethylsilylgruppen keine Konformationsänderung zum *cone*-Konformer möglich ist.

4.2.2.1 Molekülstruktur von $(\text{Me}_3\text{Si})_4(\text{MTC}[4])$

$(\text{Me}_3\text{Si})_4(\text{MTC}[4])$ liegt in im Festkörper als *1,3-flipped*-Konformer vor (Abbildung 4-8). Die großen Trimethylsilylgruppen zeigen vom Calixarengerüst nach außen weg.

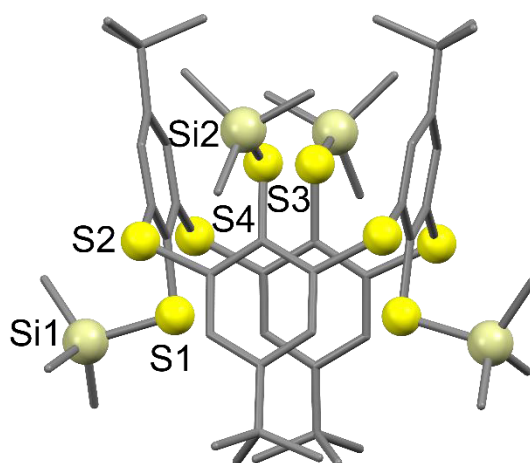


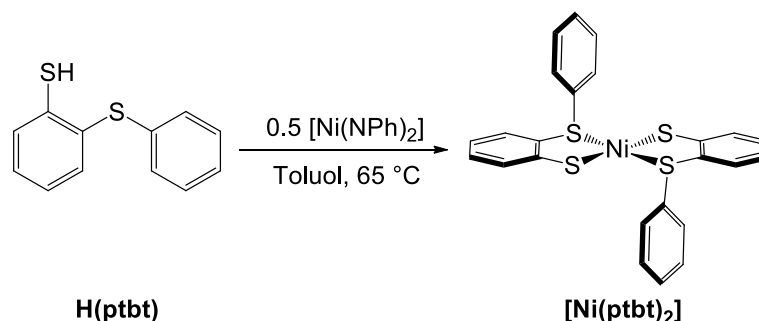
Abbildung 4-8: Molekülstruktur von $(\text{Me}_3\text{Si})_4(\text{MTC}[4])$. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1–Si1 2.1598(7), S3–Si2 2.1602(7), C1–S1–Si1 100.35(6), C14–S3–Si2 101.33(6).

4.2.3 Reaktionen mit modifizierten Ligandvorläufern

In den Reaktionen von **Me₂SS(MTC[4])**, **Me₄(MTC[4])** und **(Me₃Si)₄(MTC[4])** mit Metallvorläufern gab es in den nachfolgend aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren nie Hinweise auf eine Reaktion der Komponenten. Vermutlich liegt dies an der geringen Koordinationsfähigkeit der Thioether oder daran, dass durch die Disulfid-, Methyl- oder Silylgruppen die Flexibilität und die möglichen Konformationen des Calixarengerüsts stark eingeschränkt werden, so dass eine günstige Koordination nicht mehr möglich ist.

4.3 Komplexe des 2-(Phenylthio)-benzenthio

4.3.1 [Ni(ptbt)₂]



Schema 4-9: Synthese von [Ni(ptbt)₂].

Um einen ersten Eindruck zu erhalten, welche Nickel(II)-Vorläufer gut mit Thiolat-Thioetherligandvorläufern des Typs **H₄(MTC[4])** reagieren, wurden verschiedene Nickel(II)-Vorläufer mit **H(ptbt)** umgesetzt. **H(ptbt)** und [Ni(NPh₂)₂] wurden in Toluol gelöst bzw. suspendiert, vereinigt und dann bei 65 °C für 20 h gerührt. Der entstandene orange Feststoff war nur in THF und DCM geringfügig löslich. Das ¹H-NMR-Spektrum von [Ni(ptbt)₂] zeigt die Signale der aromatischen Protonen des Liganden zwischen 6.85 und 7.63 ppm. Kristalle wurden durch das Überschieben einer konzentrierten DCM-Lösung mit *n*-Pentan gezüchtet.

4.3.1.1 Molekülstruktur von [Ni(ptbt)₂]

Die Molekülstruktur von [Ni(ptbt)₂] zeigt ein quadratisch planar koordiniertes Nickel(II)-Ion, welches von zwei (ptbt)⁻-Liganden durch jeweils eine Thiolat- und eine Thioethergruppe koordiniert wird (Abbildung 4-9). Dabei stehen die Thiolatgruppen in *trans*-Stellung zueinander. Die Benzenthioirringe sind innerhalb der Ebene der Nickelkoordination angeordnet, während die Phenylgruppen nach oben und unten aus der Ebene herausstehen.

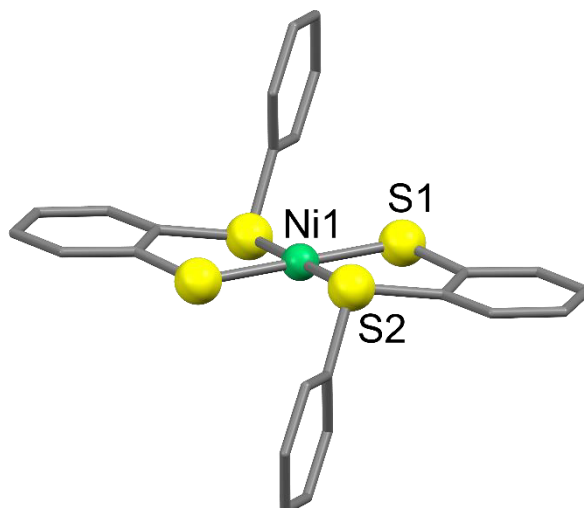
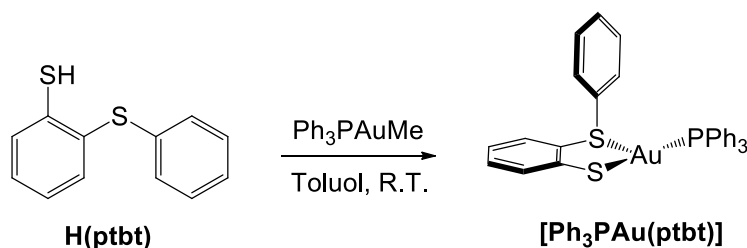


Abbildung 4-9: Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{ptbt})_2]$ Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–S2 2.1649(5), Ni1–S1 2.1731(5), S2–Ni1–S2' 180.00(3), S2–Ni1–S1 91.244(18), C6–S2–C7 103.57(9).

4.3.2 $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{ptbt})]$



Schema 4-10: Synthese von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{ptbt})]$.

Vor der Umsetzung von Ph_3PAuMe mit $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$, wurde $\text{H}(\text{ptbt})$ mit Ph_3PAuMe umgesetzt, um zu untersuchen wie sich Ph_3PAuMe in der Reaktion mit bidentaten Thiol-Thioetherliganden verhält. Das anschließend aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigte sowohl die Signale des (ptbt) -Liganden als auch die des Triphenylphosphinliganden im aromatischen Bereich um 7–8 ppm. Diese überlagern sich teilweise. Kristalle konnten aus der Übersättigung einer gesättigten Lösung in Toluol mit *n*-Pentan gewonnen werden.

4.3.2.1 Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{ptbt})]$

Die Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{ptbt})]$ zeigt ein Gold(I)-Ion, welches von einem Triphenylphosphinliganden und einem (ptbt) -Liganden T-förmig koordiniert wird (Abbildung 4-10). Die Thiolatfunktion (Au1–S2 2.3030(10) Å) und der Phosphinligand befinden sich in *trans*-Stellung. Die Bindung zur Thioethergruppe ist vergleichsweise schwach (Au1–S1 2.8834(10) Å), so dass die lineare Koordination des Au1 zwischen P1 und S2 nur minimal verzerrt wird (P1–Au1–S2 170.07(4)°). Lange Gold-Thioetherbindungen wurden in mehreren Verbindungen beobachtet, dies wird gesammelt in Kapitel 4.9.5 diskutiert.

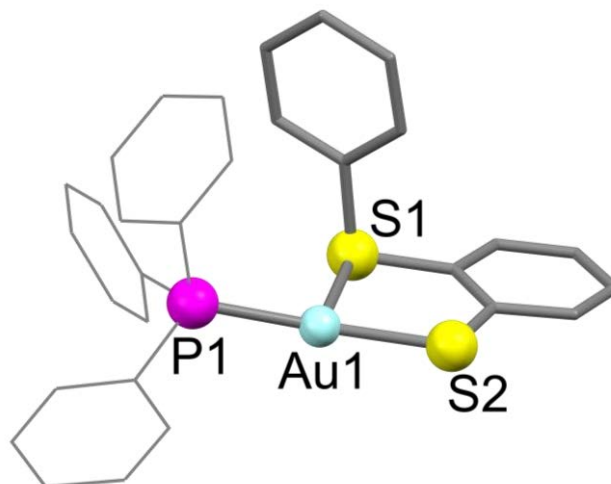
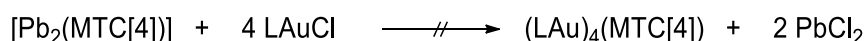
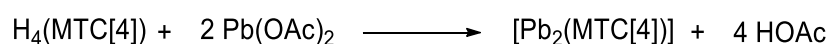


Abbildung 4-10: Molekülstruktur von **[Ph₃PAu(ptbt)]**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1–S2 2.3030(10), Au1–S1 2.8834(10), Au1–P1 2.2581(10), P1–Au1–S2 170.07(4), P1–Au1–S1 104.92(3), S2–Au1–S1 82.83(3).

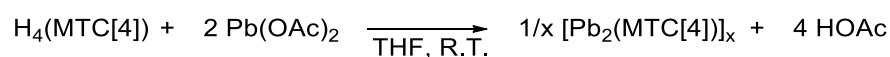
4.4 Bleikomplexe des H₄(MTC[4])

Die Reaktion von **H₄(MTC[4])** mit Blei(II)-Verbindungen sollte ursprünglich zu Blei(II)-Komplexen führen, die dann als Vorläufer für die Synthese von Gold(I)-Verbindungen dienen sollten (Schema 4-11). Diese Syntheseroute wurde bereits von ANANIKOV und Mitarbeitern erfolgreich eingesetzt, sodass Goldverbindungen in hoher Ausbeute isoliert werden konnten.^[64] Mit **H₄(MTC[4])** führten diese Reaktionen zu unlöslichen Produkten, deren Analytik im folgenden Kapitel diskutiert wird.



Schema 4-11: Geplante Reaktion von **H₄(MTC[4])** mit Blei(II)-Acetat und anschließende Reaktion mit Gold(I)-Verbindungen.

4.4.1 [Pb₂(MTC[4])] _x



Schema 4-12: Synthese von [Pb₂(MTC[4])] _x

Pb(OAc)₂ ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Zwei Äquivalente Pb(OAc)₂ wurden als Feststoff vorgelegt und eine Lösung von **H₄(MTC[4])** (1 Äq.) in THF dazu gegeben (Kap. 6.5.1). Die Lösung färbte sich sofort gelb und das Blei(II)-Acetat löste sich innerhalb von zwei Minuten vollständig auf. Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung zeigte die Signale der

aromatischen Protonen des Calixarenliganden bei 7.80 und 6.74 ppm sowie die Signale der *tert*-Butylprotonen bei 1.39 und 0.93 ppm. Des Weiteren waren bei 10.53 und 1.89 ppm die Signale von freier Essigsäure zu erkennen. Innerhalb von 10 min bildete sich ein gelber Niederschlag. Dieser war in DCM, Toluol, Benzol und DMSO nicht löslich. Lediglich in THF zeigt sich eine sehr geringe Löslichkeit und es konnte ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden (Abbildung 4-11). Dieses zeigte, abgesehen von den Signalen der Essigsäure, die gleichen Signale wie das Spektrum der Reaktionslösung. Die Elementaranalyse zeigte eine gute Übereinstimmung mit $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$.

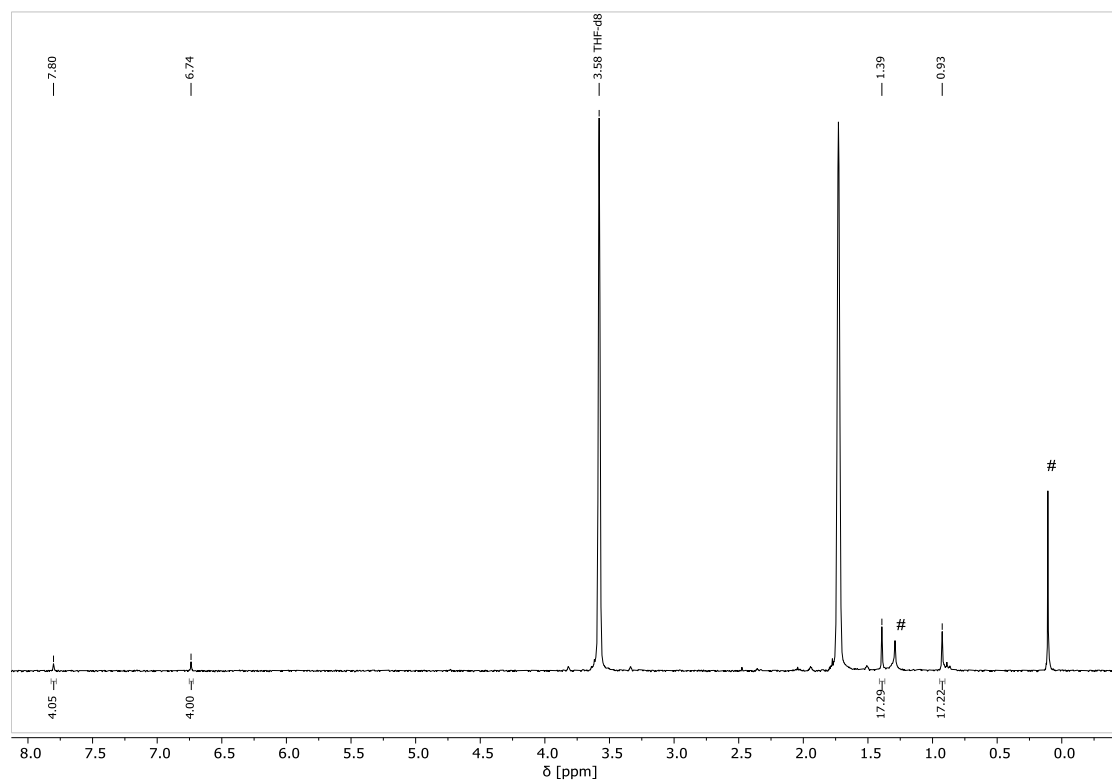
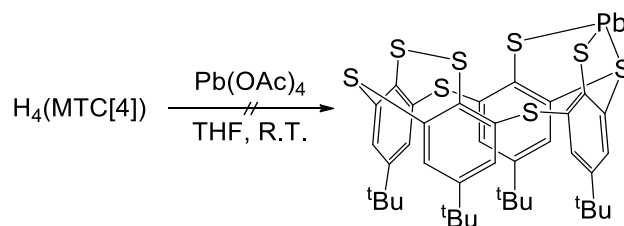


Abbildung 4-11: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$. Wie an der Intensität der Lösungsmittelsignale zu erkennen ist, löst sich $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$ nur sehr schlecht in THF. #: Schliffzett.

Es wurde versucht, durch Zugabe von THT, PPh_3 oder TMEDA zur Reaktion die Löslichkeit des $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$ zu erhöhen. Dies blieb erfolglos. Ein ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von 1 Äq. $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit 1 Äq. $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ zeigte lediglich die Signale von $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$ sowie diejenigen von nicht umgesetztem Ligand.

Um die Löslichkeit der Bleikomplexe zu erhöhen, wurde zudem versucht, mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ zwei Thiolgruppen des $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ zu einer Disulfidbrücke zu oxidieren und das entstehende Blei(II)-Kation mit dem entstehenden $\text{H}_2\text{SSMTC}[4]$ zu koordinieren (Schema 4-13). Dadurch sollte die Oligomerisierung des Komplexes verhindert werden. Jedoch zeigte das ^1H -NMR-Spektrum, dass die Reaktion uneinheitlich verlaufen war und zu einem Gemisch aus $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$ sowie weiteren Spezies geführt hatte. Entsprechend wurde die Syntheseroute nicht weiter verfolgt.



Schema 4-13: Geplante Synthese einer löslichen Bleiverbindung durch Einsatz von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$.

Die Kristallisation von $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$ ist, aufgrund der geringen Löslichkeit, mit den üblichen Diffusionsmethoden nicht zu erreichen. Daher wurde eine Testreihe mit der Methode des reaktiven Überschichtens mit verschiedenen Lösungsmittelkombinationen durchgeführt. Dabei wurden je 5 mg $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ als Feststoff in ein NMR-Rohr gegeben. Danach wurde das Pulver mit je 0.5 mL DCM/THF/Toluol überschichtet. Darüber wurde anschließend eine Lösung von 5 mg $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ in 0.5 mL DCM/THF/Toluol gegeben. Die Kombinationen DCM/DCM und DCM/Toluol ergaben lange dünne gelbe Nadeln. Die Daten der nachfolgenden Einkristallröntgenstrukturanalyse waren von schlechter Qualität und liefern kein eindeutiges Ergebnis. Die Auswertung der Daten wies jedoch auf ein $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_2$ Dimer hin. Auch weitere Kristallisationsversuche lieferten keine Kristalle besserer Qualität.

Obwohl $[\text{Pb}_2(\text{MTC}[4])]_x$ lediglich in THF geringfügig löslich ist, wurden Versuche unternommen, bei denen die Verbindung mit Goldvorläufern wie Me_2SAuCl , Me_3PAuCl und AuCl und Silbervorläufern umgesetzt wurde. Es war bei keinem dieser Experimente eine Reaktion zu beobachten.

4.5 Thalliumkomplexe des $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$

Auch Thalliummethoxid wurde als Deprotonierungsmittel verwendet, um Gold(I)-Komplexe herzustellen; die Gründe dafür werden in Kapitel 4.9.4 erläutert. Der mit TIOEt deprotonierte Calixarenligand wurde als Zwischenstufe analysiert.

4.5.1 $[\text{Tl}_4(\text{MTC}[4])]$

Wurde $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit 4 Äq. Thalliummethoxid deprotoniert, entstand sofort eine intensiv gelbe Lösung (Kap. 6.5.2). Das ^1H -NMR-Spektrum in $\text{THF}-d_8$ zeigte im Anschluss zwei breite Singulets im bei 7.88 und 7.01 ppm, welche durch die aromatischen Protonen des Calixarenliganden hervorgerufen werden, sowie zwei Singulett-Signale im aliphatischen Bereich, die durch die *tert*-Butylgruppen hervorgerufen werden (Abbildung 4-12). Außerdem waren die Signale von Ethanol im Spektrum zu erkennen. Die Aufspaltung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ähnelte derjenigen im Spektrum von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ (Kap. 4.10.1). Dies weist darauf hin, dass der Komplex

ähnlich wie $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ in Lösung in einer rigiden *pinched-cone*-Konformation vorliegt. Möglicherweise erfolgt auch hier eine koordinative Absättigung durch Oligomerisierung ähnlich wie in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]$ (Kap. 4.7.2). Dies wurde nicht näher untersucht, da Kristallisationsversuche erfolglos blieben und die Spezies ohne Aufreinigung weiter umgesetzt werden konnte.

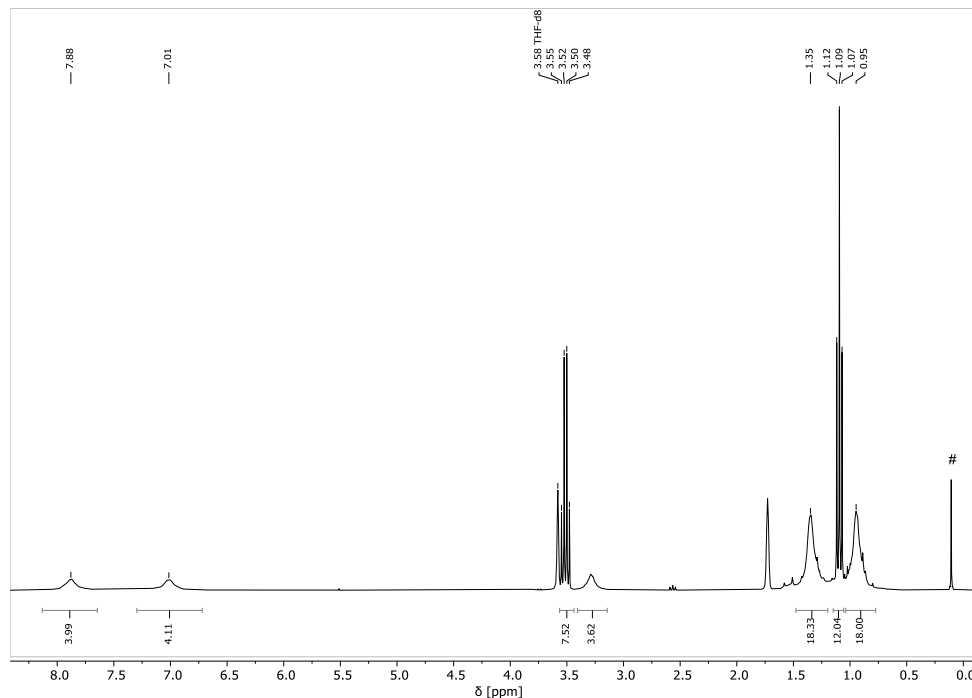


Abbildung 4-12: ^1H -NMR-Spektrum der Deprotonierung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit Thalliummethoxid in $\text{THF-}d_8$. #: Schliffett.

4.6 Nickelkomplexe des $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$

Die Reaktion von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit Nickel(II)-Ionen war von Interesse um zu untersuchen wie die Metallionen die koordinative Absättigung mit ihrer bevorzugten quadratisch planaren Koordinationsgeometrie in Einklang bringen würden, ohne das starke Phosphinliganden zugegen waren. Es ist bereits ein Nickelkomplex mit $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Liganden bekannt (Abbildung 2-4). Zur Synthese von Nickelkomplexen wurde $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ unter anderem mit $\text{Ni}(\text{NPh}_2)_2$, $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}$ und $\text{Ni}(\text{acac})_2$ umgesetzt. Die Reaktionen mit den Nickelvorläufern führten in der Regel zu Gemischen, deren Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte.

Nach Umsetzung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit $\text{Ni}(\text{NPh}_2)_2$ konnten einzelne Kristalle schlechter Qualität aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Aus den Daten der nachfolgenden Einkristallröntgenstrukturanalyse, wurde ein Strukturmodell erstellt. Dieses zeigt ein supramolekulares ringförmiges Tetramer aus $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{MTC}[4])]$ -Einheiten.

Dabei ist in jeder Untereinheit ein Nickelion zwischen den vier Thiolateinheiten des $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Liganden quadratisch planar koordiniert (Abbildung 4-13). Ein weiteres Nickelion befindet sich jeweils in einer der Thiolat/Thioether-Koordinationstaschen und wird von einem weiteren

Calixarenliganden koordiniert. Dieses Nickelion hat eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung und verbrückt die Untereinheiten. Die Reaktion aus der die Kristalle gezüchtet wurden konnte nicht reproduziert werden. Auch eine koordinative Absättigung und Isolation der $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{MTC}[4])]$ -Einheiten mit Phosphinliganden war nicht möglich.

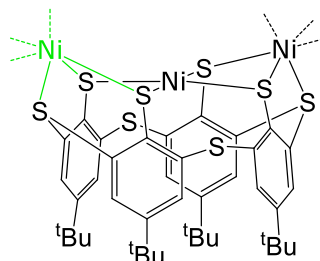


Abbildung 4-13: Schematische Darstellung des Koordinationsmodus der Nickel(II)-Ionen im Tetramer $[(\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{MTC}[4]))]_4$. Das grün gefärbte Nickelion ist Bestandteil der nächsten $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{MTC}[4])]$ -Einheit.

Nach der Umsetzung von **H₄(MTC[4])** mit $[\text{Ni}^0(\text{COD})_2]$ zeigte ein ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung Anzeichen von einer Zersetzung des Calixarens. Bei der Aufklärung des Reaktionsgeschehens erwies sich der Vergleich mit der entsprechenden Umsetzung von **H(ptbt)** mit den Ni^0 -Spezies $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ sowie $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ als hilfreich. Die NMR-Spektren zeigten hier ebenfalls Anzeichen von Zersetzung unter Spaltung der Thioetherbrücke, und es konnten Kristalle aus der Reaktionslösung gezüchtet werden. Die Auswertung der Einkristallröntgenstrukturdaten führte zu zwei Molekülmodellen schlechter Qualität. Die Molekülmodelle bestätigen jedoch die Zersetzung von **H(ptbt)** durch C–S-Bindungsspaltung. Da die Modelle keine Relevanz für die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit haben und Aufgrund ihrer schlechten Qualität wird an dieser Stelle von einer detaillierten Diskussion abgesehen.

Die Spaltung von C–S-Bindungen in **(TC[4])⁴⁻**-Liganden durch Nickel(0)verbindungen war bereits von PARKIN und Mitarbeitern beobachtet worden als sie $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ mit einem Molybdänkomplex reagieren ließen.^[31] Der gleichen Arbeitsgruppe gelang jedoch auch die Synthese des einzigen bekannten Nickelkomplexes mit **H₄(MTC[4])** als Ligandvorläufer ($(\text{Me}_3\text{PNi})_2(\text{MTC}[4])$), Kap. 2.2, Abbildung 2-4).^[32] Die Experimente mit Nickelvorläufern wurden aufgrund schlechter Reproduzierbarkeit nicht weiter verfolgt.

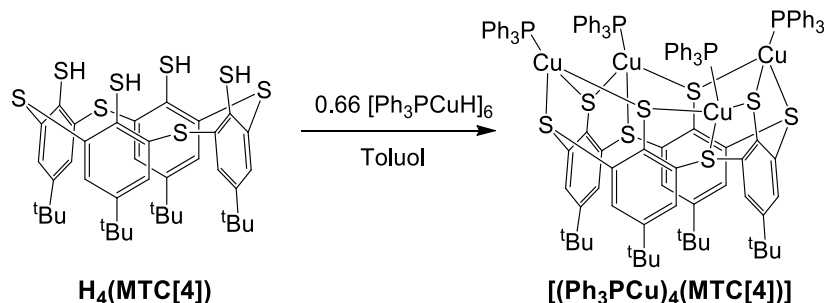
4.7 Kupferkomplexe des H₄(MTC[4])

Dieses Kapitel wurde zu großen Teilen bereits in einem Fachartikel publiziert.^[65]

Die weichen Schwefeldonoren des **H₄(MTC[4])** bilden ideale Bindungstaschen für weiche Übergangsmetallionen. Um das Verhalten von **H₄(MTC[4])** gegenüber weichen Kupfer(I)-Zentren zu untersuchen, erschien $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ als Edukt ideal. Die basischen Hydridliganden sind in der Lage, die Thiolgruppen am *lower rim* des Calixarens zu deprotonieren und gleichzeitig stellt

$[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ Triphenylphosphinliganden bereit, die freie Koordinationsstellen besetzen können. Außerdem wirken sich die starren Phenylgruppen positiv auf die Kristallisation von Produkten aus.

4.7.1 $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$



Schema 4-14: Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$.

Um einen Kupfer(I)-Phosphin-Komplex mit $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Liganden zu synthetisieren, wurde 1 Äq. $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol mit 0.66 Äq. $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein Signal bei -0.3 ppm . Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte – abgesehen von den Signalen der Triphenylphosphinliganden – ein Singulett bei 7.49 ppm , welches von den aromatischen Protonen des Calixarenliganden hervorgerufen wird, sowie ein Singulett bei 1.08 ppm , welches durch die *tert*-Butylgruppen hervorgerufen wird. Die Tatsache, dass im ^1H -NMR-Spektrum ausschließlich Singulett-Signale zu sehen sind, lässt darauf schließen, dass $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ in Lösung entweder schnell zwischen einer *cone*- und einer *pinched-cone*-Konformation fluktuiert (Kap. 2.1, Schema 2-2), oder dass die symmetrischere *cone*-Konformation des Komplexes in Lösung stabiler ist. Nachdem die Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet worden war, entstanden innerhalb von fünf Tagen hellgelbe Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren (Kap. 4.7.1.1).

Um zu testen, ob auch mono-, di- oder trinukleare Komplexe synthetisiert werden können, wurde die Reaktion mit nur 0.165 Äq. $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ (also in einem Verhältnis Ligand zu Cu^{I} -Ionen von 1:1) durchgeführt. Im Anschluss zeigte ein ^1H -NMR-Spektrum, dass ein solcher Ansatz zu 0.25 Äq. $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ führt, während 0.75 Äq. $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ nicht umgesetzt werden. Auch eine Deprotonierung mit 2 Äq. NaOMe und anschließende Umsetzung mit 2 Äq. Ph_3PCuCl , führte zur Bildung von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$. Dies lässt darauf schließen, dass die Koordination von vier Kupfer(I)-Ionen durch $(\text{MTC}[4])^{4-}$ sehr begünstigt ist und eine thermodynamische Senke des Systems darstellt. Die starken und sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphinliganden sind in der Lage, die $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]$ -Einheit sehr gut zu koordinativ abzusättigen. Dies warf die Frage auf, wie sich $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit einem Kupfer(I)-Vorläufer in Abwesenheit solcher Liganden verhält (Kap. 4.7.2).

4.7.1.1 Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$

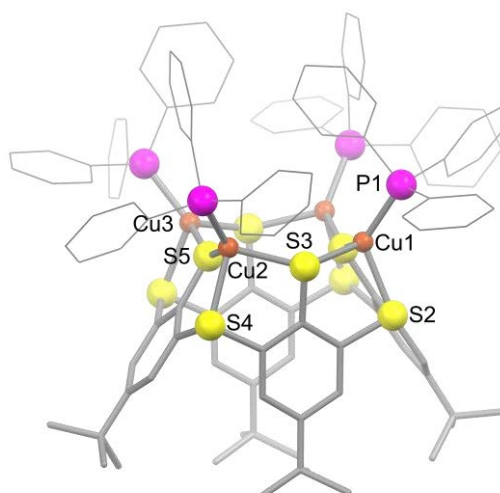


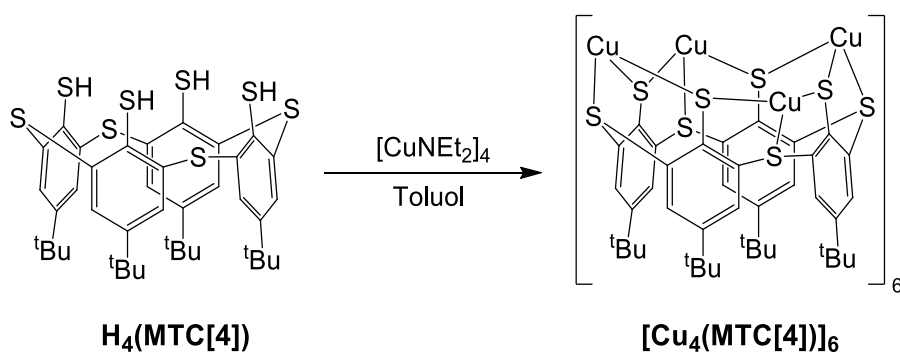
Abbildung 4-14: Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.1888(6), Cu1–S2 2.3263(6), Cu1–S3 2.2984(6), Cu2–S5 2.2921(5), S3–S7 6.2177(8), S1–S5 4.1396(7), S3–Cu1–P1 113.24(2), S2–Cu1–S3 90.29(2), Cu1–S3–Cu2 126.82(2), S4–Cu2–S5 88.341(19), Cu2–S5–Cu3 148.08(2).^[65]

Die Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ (Abbildung 4-14) zeigt vier Kupfer(I)-Ionen, die von einem $(\text{MTC}[4])^4$ -Liganden in einer *pinched-cone*-Konformation koordiniert werden. Jedes der Kupferionen wird von je zwei Thiolatgruppen und einer Thioethergruppe am *lower rim* des Calixarens koordiniert. Außerdem ist an jedem Cu^I-Ion ein Triphenylphosphinligand gebunden. Die Kupferionen befinden sich in einer tetraedrischen Koordinationsumgebung. Die Cu-S-Bindungslängen der Kupfer-Thioether- (2.3236(6) – 2.3756(5) Å) und Kupfer-Thiolat-Einheiten (2.2921(5)–2.3375(6) Å) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

Ein Vergleich der *pinched-cone*-Konformationen der Calixarenliganden in ähnlichen Komplexen wird in Kapitel 4.10.1.1 gezogen.

4.7.2 $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$

Die Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ (Kap. 6.5.3) zeigte, dass $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ bevorzugt vier Cu^I-Ionen gleichzeitig koordiniert. Jedoch lassen sich die starken Phosphinliganden nur schwer austauschen und machen $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ ungeeignet für z.B. die Einführung weiterer Metallionen zur Erstellung heterometallischer Komplexe. Es war daher von Interesse, das $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]$ Fragment in Abwesenheit starker Coliganden zu generieren. Dazu erschien Kupfer(I)-Diethylamid ideal; es ist in Toluol gut löslich und die Amidliganden sind in der Lage, die Thiolgruppen am *lower rim* des $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ zu deprotonieren.



Schema 4-15: Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$.

Lösungen von $[\text{CuNEt}_2]_4$ und $\text{H}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ in Toluol wurden bei -80°C vereint und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 4-15). Danach wurde die Lösung mit Acetonitril überschichtet. Innerhalb von 24 h bilden sich die ersten gelben, oktaedrischen Kristalle von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ (Abbildung 4-15). Diese polarisierten das Licht nicht, was auf eine kubische Raumgruppe schließen ließ.

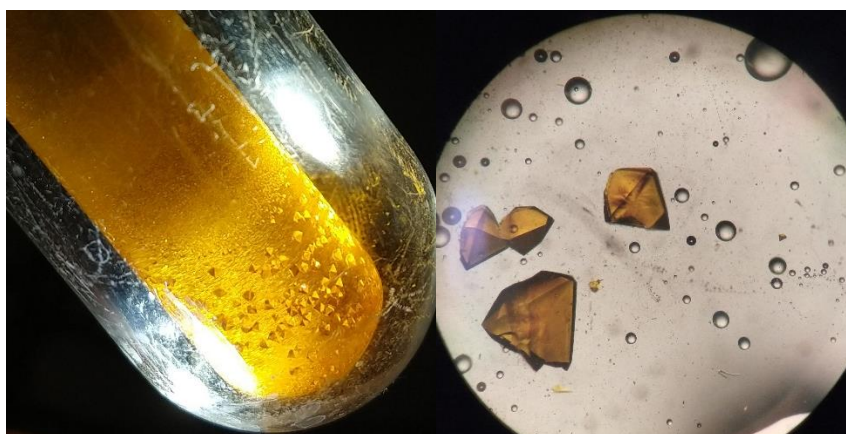


Abbildung 4-15: Links: Kristalle von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ in einem Reagenzglas innerhalb eines Schlenkrohrs; rechts: Kristalle von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ in Öl durch ein Mikroskop betrachtet.^[65]

Das ^1H -NMR-Spektrum der isolierten Kristalle von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ gelöst in C_6D_6 zeigte ein Singulett bei 0.98 ppm, welches durch die *tert*-Butylgruppen hervorgerufen wird. Weiterhin zeigte das Spektrum zwei Dubletts bei 7.64 und 7.50 ppm, welche durch die aromatischen Protonen der Liganden hervorgerufen werden. Die Signale der aromatischen Protonen waren – im Gegensatz zum ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]$ – aufgespalten. Dies ließ darauf schließen, dass $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ in Lösung eine fixierte Konformation einnimmt. Innerhalb dieser haben die aromatischen Protonen je zur Hälfte eine unterschiedliche chemische Umgebung und koppeln auch über den aromatischen Ring mit den Protonen der anderen Gruppe. Weitere NMR-Untersuchungen von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ sind im Kapitel 4.7.2.8 zusammengefasst.

Wird $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ in C_6D_6 gelöst, und anschließend eine Lösung von 24 Äq. Triphenylphosphin in C_6D_6 hinzugegeben, können bereits 15 min später im ^1H -NMR-Spektrum

Signale von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ nachgewiesen werden und nach 8 h ist die Reaktion nahezu vollständig.

4.7.2.1 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$

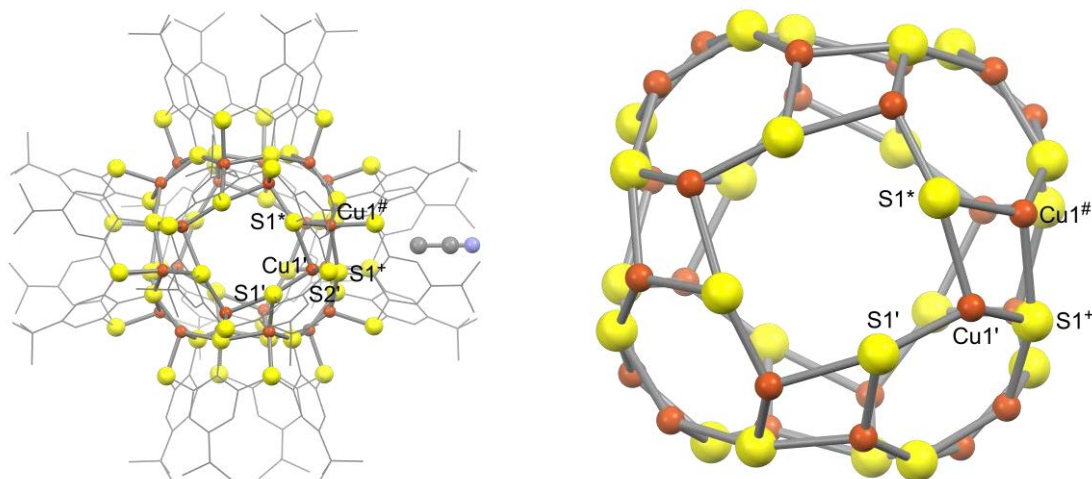


Abbildung 4-16: Links: Molekulare Struktur von $[\text{MeCN}@\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$. Nur eines der sechs MeCN-Moleküle, die in den sechs Calixaren Hohlräumen eingelagert sind, ist dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Rechts: Struktur des zentralen $\text{Cu}_{24}\text{S}_{24}$ -Käfigs in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$. Blickrichtung entlang der zentralen Achse durch zwei gegenüberliegende $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]$ -Einheiten. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Cu1}'\cdots\text{Cu1}^\#$ 2.4725(16), $\text{Cu1}'\text{--S1}'$ 2.2524(17), $\text{Cu1}'\text{--S2}'$ 2.2396(18), $\text{Cu1}'\text{--S1}^*$ 2.4718(17), $\text{Cu1}'\text{--S1}^+$ 2.2408(18), $\text{S2}'\text{--Cu1}'\text{--S1}'$ 94.84(6), $\text{S1}'\text{--Cu1}'\text{--S1}^*$ 98.66(8), $\text{S2}'\text{--Cu1}'\text{--S1}^*$ 89.86(11), $\text{S1}^*\text{--Cu1}'\text{--S1}^+$ 114.16(5), $\text{Cu1}'\text{--S1}^*\text{--Cu1}^\#$ 63.04(8). Symmetrie Codes: (') $-1+z, -1+x, y$; (*) $1-x, -1+z, y$; (#) $1-z, 0.5-y, 1.5-x$; (+) $-1+x, 0.5-y, 1.5-z$.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ (Abbildung 4-16, Links) zeigt sechs $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Liganden, die jeweils am *lower rim* der Calixarenringe vier Kupfer(I)-Ionen koordinieren. Diese werden von je zwei benachbarten Thiolatgruppen und einem Thioether koordiniert und bilden einen quadratischen Cu_4S_4 -Ring mit einem Durchmesser von 6.5 Å (Abbildung 4-17, Links/Mitte). Jeder dieser Cu_4S_4 -Ringe besteht somit aus vier Kupfer-Thiolatpaaren und koordiniert mit jedem dieser Paare einen benachbarten Cu_4S_4 -Ring (Abbildung 4-17, Rechts).^[65]

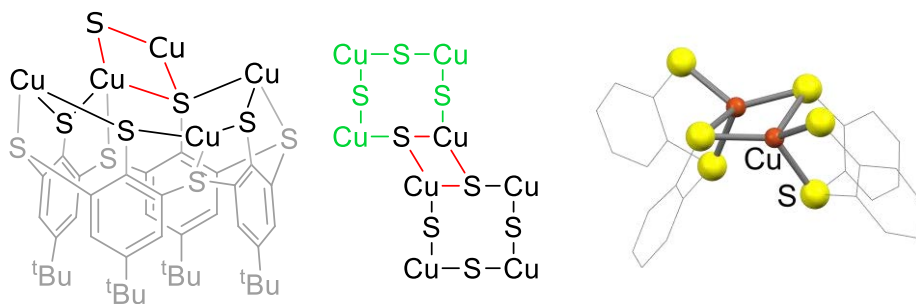


Abbildung 4-17: Links/Mitte: Verbindung der $[\text{Cu}_4\text{S}_4]$ -Ringe im Zentrum des Clusters $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$. Der angrenzende $[\text{Cu}_4\text{S}_4]$ -Ring ist in grün dargestellt; Rechts: Cu_2S_2 -Einheit, Ausschnitt aus der Kristallstruktur $[\text{MeCN}@\text{Cu}_4\text{MTC}[4]]_6$.^[65]

Diese Verknüpfung führt zur Bildung von rautenförmigen Cu_2S_2 -Motiven. Zwölf dieser Cu_2S_2 -Einheiten verbinden die sechs Cu_4S_4 -Ringe und bilden so einen Hohlraum im Zentrum des Hexamers, während die äußere Hülle des Clusters aus den Calixarengerüsten der $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]$ -Einheiten besteht, die oktaedrisch angeordnet sind. Der zentrale Hohlraum (Abbildung 4-16, Rechts, Abbildung 4-18) hat einen Durchmesser von ca. 10 Å und das Volumen wurde in einer Squeeze Analyse mit 187 Å³ bestimmt (siehe Kap. 7.1). Im Kapitel 4.7.2.4 wird gezeigt, dass sich ein Molekül Et_2NH im zentralen Hohlraum von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ befindet. Dieses kann in der Kristallstruktur aufgrund der hohen Symmetrie nicht modelliert werden.

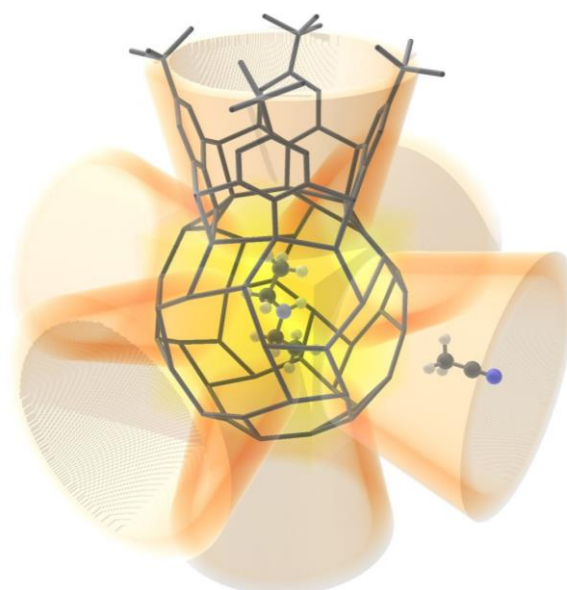


Abbildung 4-18: Schematische Darstellung der Kavitäten in $[\text{MeCN}@\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$. Im zentralen Hohlraum des $\text{Cu}_{24}\text{S}_{48}$ -Käfigs (gelb) befindet sich ein Molekül Et_2NH . In den Kavitäten der Calixarenliganden (orange) befindet sich je ein MeCN -Molekül. Zum besseren Verständnis sind die Gerüste des zentralen Käfigs und eines Calixarenliganden ebenfalls dargestellt (grau). Der Rest des Komplexes ist durch hohle Kegelschnitte symbolisiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur ein einziges der sechs MeCN -Moleküle dargestellt.^[65]

Es ist bereits bekannt, dass Thiacalixarene, die OH- anstelle von SH-Gruppen enthalten, in der Lage sind, sphärische Metallcluster zu koordinieren.^[22] Diese Cluster enthalten jedoch keine großen, rein anorganischen Hohlräume wie in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$. Einige Koordinationskäfige aus $[\text{M}'_4(\text{TC}[4])]$ -

Untereinheiten, ist ebenfalls bekannt, jedoch sind diese durch Hilfsliganden verknüpft.^[37] Eine große Anzahl von Cu^I/Cu^{II}-Chalkogenidclustern in Kombination mit kleineren Liganden wurde ebenfalls bereits beschrieben. Diese besitzen teilweise interessante elektronische Eigenschaften, die von den enthaltenen Cu₂S₂-Einheiten verursacht werden.^[34] Jedoch hat keiner dieser Cluster einen nennenswert großen zentralen Hohlraum.

Die Konformation von [Cu₄(MTC[4])]₆ ist in Lösung sehr steif, was z.B. in den Dubletts der aromatischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum zum Ausdruck kommt. Diese Steifheit der Konformation lässt sich mit den sehr stabilen Cu₂S₂-Motiven erklären, die die [Cu₄(MTC[4])]-Einheiten verbinden und ein starres Clustergerüst schaffen. Die Cu₂S₂-Einheit ist in vielen literaturbekannten Kupferkomplexen mit Schwefelliganden vorhanden. Auffällig ist, dass die Bildung der Cu₂S₂-Einheiten mit einer Bindungsverlängerung der entsprechenden Kupfer(I)-Thiolatbindung einhergeht. In [(Ph₃PCu)₄(MTC[4])] haben die Bindungen zwischen den Kupfer(I)-Ionen und den S-Atomen der Thiolatgruppen Längen von 2.2921(5)–2.3375(6) Å. Ähnliche Bindungslängen weisen mit 2.2524(17) Å (Cu1'–S1') auch die Kupfer(I)-Thiolatbindungen in [Cu₄(MTC[4])] auf, die nicht Bestandteil von Cu₂S₂-Motiven sind. Die Kupfer(I)-Thiolatbindungen innerhalb der Cu₄S₄-Ringe, die Bestandteil eines Cu₂S₂-Motivs sind, sind jedoch deutlich länger (Cu1'–S1* 2.4718(17)).

4.7.2.2 Cu⋯Cu-Abstände in [Cu₄(MTC[4])]₆

Die Cu⋯Cu-Abstände in [Cu₄(MTC[4])]₆ sind mit 2.4725(16) Å die kürzesten, die bislang für Cu₂S₂-Einheiten beobachtet wurden (CSD).^[66] Für den reduzierten Zustand eines Cu_A-Zentrums – welches ebenfalls eine Cu^I(μ-S_{cys})₂Cu^I-Einheit enthält – wurde der Cu^I⋯Cu^I-Abstand mit 2.51 Å bestimmt; damit gehört dieser bereits zu den kürzesten in bekannten Strukturen.

Eine Suche nach Strukturen in der CSD (25.11.19, CSD Version 5.40 + 3 Updates, keine weiteren Suchkriterien), die Cu₂S₂-Einheiten enthalten, ergab 681 Treffer (Abbildung 4-19). Im Histogramm ist deutlich zu erkennen, dass der Großteil der Strukturen Cu⋯Cu-Abstände enthält, die größer als 2.6 Å enthält. Der kürzeste gefundene Abstand beträgt 2.516 Å, damit ist der Abstand der Kupferionen in [Cu₄(MTC[4])]₆ der kürzeste in einem Cu₂S₂-Motiv in der Literatur.

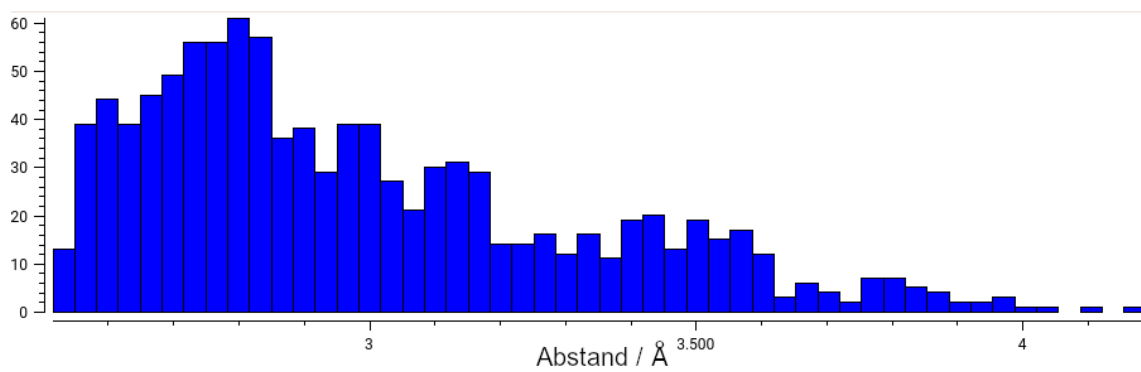


Abbildung 4-19: Histogramm der Cu...Cu-Abstände in allen Cu₂S₂-Einheiten in Strukturen der CSD (25.11.19, CSD Version 5.40 + 3 Updates). Suchkriterien: Cu₂S₂-Einheit, verbunden durch einen beliebigen Bindungstyp. 681 Strukturen.^[65]

Eine Eingrenzung der Suchkriterien auf Strukturen hoher Qualität ergab 130 Treffer. Eine Analyse der 33 Strukturen, die Cu...Cu-Abstände unter 2.6 Å aufweisen, ergab, dass es sich sowohl um gemischt-valente Komplexe als auch um reine Kupfer(I)-Komplexe handelt.

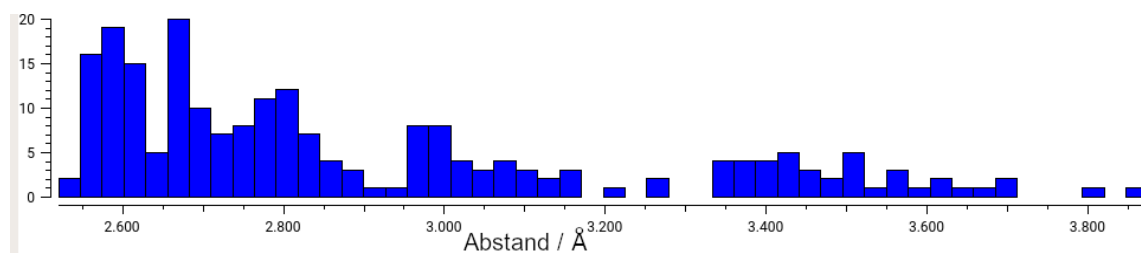


Abbildung 4-20: Histogramm der Cu...Cu-Abstände in Cu₂S₂-Einheiten in Strukturen hoher Qualität der CSD (25.11.19, CSD Version 5.40 + 3 Updates). Suchkriterien: Cu₂S₂-Einheit, verbunden durch einen beliebigen Bindungstyp, Messtemperatur unter 150 K, nicht Polymer, keine Fehler, nur Einkristallstrukturen. 130 Strukturen.^[65]

DFT-Rechnungen konnten die relativ kurzen Cu^I...Cu^I-Abstände in [Cu₄(MTC[4])] ₆ reproduzieren, allerdings waren diese etwas länger als in der Molekülstruktur (2.504 Å). Um einen Einfluss der Gesamtstruktur von [Cu₄(MTC[4])] ₆ auf die Cu...Cu-Abstände zu untersuchen, wurden das Cu₂S₂-Motiv mit einem Teil der Ligandenumgebung aus der Struktur isoliert (Abbildung 4-17, Rechts) und mit verschiedenen Hilfsliganden modelliert. Dabei ergaben sich Cu...Cu-Abstände die mit dem theoretisch für das Gesamtmolekül [Cu₄(MTC[4])] ₆ ermittelten vergleichbar waren. Der kurze Cu...Cu-Abstand ist also eine intrinsische Eigenschaft des Cu₂S₂-Motivs in dieser Ligandenumgebung.

In Kapitel 8 sind die DFT-Untersuchungen zu [Cu₄(MTC[4])] ₆ genauer erläutert.

4.7.2.3 Bestimmung des hydrodynamischen Radius von [Cu₄(MTC[4])] ₆ mittels DOSY-NMR-Spektroskopie

Um festzustellen, ob die supramolekulare Struktur vom [Cu₄(MTC[4])] ₆ in Lösung erhalten bleibt, wurden DOSY-NMR-Experimente durchgeführt (Kap. 6.2). Dazu wurden mit Hilfe der STOKES-EINSTEIN Gleichung die hydrodynamischen Radien von [Cu₄(MTC[4])] ₆ und

$[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ aus den Diffusionskoeffizienten berechnet (Tabelle 4-1). Die dazu nötigen kinematischen Viskositäten von THF^[67] ($5.379 \cdot 10^{-4} \text{ pa}\cdot\text{s}$) und Benzol^[68] ($6.4965 \cdot 10^{-4} \text{ pa}\cdot\text{s}$) bei 20 °C wurden der Literatur entnommen.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der DOSY-NMR-Experimente.

DOSY-Experiment Lösungsmittel	und	Diffusions- koeffizient [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]	Hydrodynamischer Radius[Å]	Hydrodynamischer Durchmesser [Å]	Größte Ausdehnung des Moleküls in der jeweiligen Kristallstruktur [Å]
$[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ (C_6D_6)		$7.638 \cdot 10^{-10}$	4.32	8.64	15
$[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ (C_6D_6)		$2.88 \cdot 10^{-10}$	11.48	22.96	25
$[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ ($\text{THF}-d_8$)		$3.63 \cdot 10^{-9}$	11.18	22.36	25

Die tatsächliche Form der Moleküle ähnelt eher einem Oktaeder ($[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$) bzw. einem Zylinder ($[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$) und entspricht somit nicht sphärischen Teilchen, wie sie der STOKES-EINSTEIN Gleichung zugrunde liegen. Daher sind die Abweichungen der in Tabelle 4-1 aufgeführten Ergebnisse für die hydrodynamischen Radien von der größten Ausdehnung in der Kristallstruktur im erwarteten Bereich. Den größeren Unterschied zwischen hydrodynamischem Radius und dem Moleküldurchmesser entsprechend der Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$, kann damit erklärt werden, dass die oktaedrische Form von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ einer Kugelform näher ist.

4.7.2.4 Nachweis von HNEt_2 im Hohlraum von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$

Neben den Signalen von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ und Acetonitril (Kap. 4.7.2.5), waren im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ drei weitere Resonanzen bei 5.01, 4.01 und 3.20 ppm zu beobachten. Die jeweiligen Integrale entsprachen 4, 1 und 6 Protonen. Auch nachdem der Feststoff für 6 d im Feinvakuum getrocknet worden war, waren diese Signale noch immer unverändert vorhanden. Dies führte zu der Annahme, dass ein Molekül Diethylamin in jedem Molekül $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ eingelagert sein muss. Diethylamin entsteht bei der Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ und war während der Kristallisation des Produkts noch in der Lösung zugegen.

Im COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 4-21) wurden Kopplungen zwischen dem Signal der Methylenprotonen (5.01 ppm) und den Signalen der Amin- und Methylprotonen (4.01 und 3.20 ppm) ersichtlich. Zwischen den Amin- und Methylprotonen zeigte sich keine Kopplung. Im HSQC-NMR-Spektrum zeigten sich $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungen der Methyl- und Methylenprotonen. Das NH-Proton wies erwartungsgemäß keine $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplung auf, jedoch zeigte es im HMBC-NMR-Spektrum Kopplungen zu den Methylen- und Methylkohlenstoffatomen bei 47.3 und 17.9 ppm. Das Verhältnis der Integrale der Signale von Diethylamin zu denen der Signale von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ betrug 1:1. Verglichen mit den Signalen von freiem Diethylamin in Benzol- d_6 (2.49, 0.99, 0.25 ppm), zeigten sie eine deutliche Tieffeldverschiebung. Wurde Diethylamin zu

einer Lösung von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ hinzugefügt, war kein Austausch zwischen den Signalen im NMR-Experiment zu beobachten. Ein aufgenommenes DOSY-NMR-Spektrum zeigte deutlich, dass die drei Signale bei 5.01, 4.01 und 3.20 ppm den gleichen Diffusionskoeffizienten aufwiesen, wie $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$. Im ROESY-NMR-Spektrum zeigte sich keine Kopplung zwischen Et_2NH und den aromatischen Protonen des $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$, sodass es unwahrscheinlich war, dass die Et_2NH -Moleküle in den Calixarenkelchen eingelagert waren. Alle diese Beobachtungen zusammengenommen führen zu dem Schluss, dass die Diethylaminmoleküle in den zentralen Hohlräumen der $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ -Moleküle lagen. Möglicherweise war das Diethylamin auch als Templat notwendig, um $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ zu bilden. Um dies zu bestätigen wären jedoch weitere Untersuchungen notwendig gewesen.

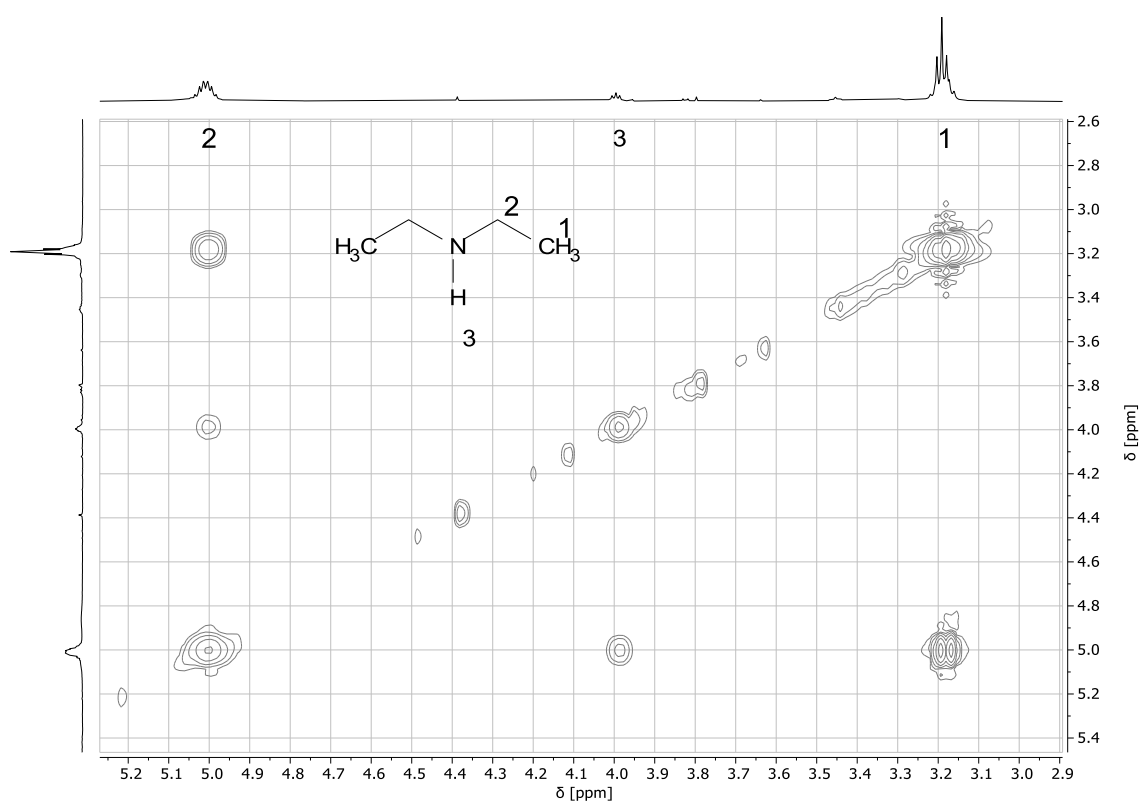


Abbildung 4-21: Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ gelöst in C_6D_6 .^[65]

In der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ konnte kein Diethylaminmolekül in der Elektronendichtekarte gefunden werden (Kap. 4.7.2.1). Auf Basis der Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine VOID/Squeeze Analyse der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ durchgeführt. Der zentrale Hohlraum von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ hat ein Volumen von 187 \AA^3 . Die Squeeze Analyse zeigte eine diffuse Restelektronendichte von 51 Elektronen im zentralen Hohlraum des Moleküls. Es wäre möglich, dass diese Elektronendichte unter anderem von einem Molekül Diethylamin (42 Elektronen) stammt. Durch die hohe Symmetrie der Kristallstruktur war jedoch zu erwarten, dass ein solches Molekül sehr stark fehlgeordnet ist; es war

daher nicht möglich, dieses zu modellieren. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigten also weder die Präsenz des Diethylaminmoleküls, noch widerlegen sie diese. Details zur Durchführung der Squeeze Analyse sind in Kapitel 7.1 erläutert.

Das Van-der-Waals-Volumen des Diethylaminmoleküls beträgt 94 Å.^[69] Damit würden 93 Å des zentralen Hohlraums leer verbleiben. Da ein Packungskoeffizient von ca. 55% für molekulare Hohlräume günstig ist, ist es unwahrscheinlich, dass ein stabiler Zustand erreicht werden kann, in dem sich ein weiteres Molekül dauerhaft im zentralen Hohlraum befindet.^[70]

4.7.2.5 *¹H-NMR-Titrationsexperiment und temperaturabhängige NMR-Experimente zum Verhalten von [Cu₄(MTC[4])]₆ gegenüber Acetonitril*

Im ¹H-NMR-Spektrum von [Cu₄(MTC[4])]₆ (16 h im Feinvakuum getrocknet) in C₆D₆ wurde bei –0.5 ppm ein Signal beobachtet, welches weder dem Komplex selbst, noch dem Diethylamin (Kap. 4.7.2.4) zugeordnet werden konnte. Nachdem die Verbindung nochmals für 60 h im Feinvakuum getrocknet worden war, war das Signal nicht mehr zu sehen. Da [Cu₄(MTC[4])]₆ durch Übersichten mit Acetonitril kristallisiert worden war, wurde durch ein Titrationsexperiment getestet, ob es sich bei dem Signal bei –0.5 ppm um Acetonitril handelt: [Cu₄(MTC[4])]₆ wurde im Feinvakuum für 60 h getrocknet und 6.2 mg der Substanz wurden in 0.7 mL C₆D₆ gelöst. Ein ¹H-NMR-Spektrum wurde aufgenommen, um sicherzustellen, dass der Bereich zwischen 0.0 und –2.5 ppm frei von Signalen war. Eine Maßlösung von MeCN in C₆D₆ wurde hergestellt und im Anschluss wurde die [Cu₄(MTC[4])]₆-Lösung, jeweils mit kleinen Mengen Acetonitril titriert und nach jeder Zugabe ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4-22).

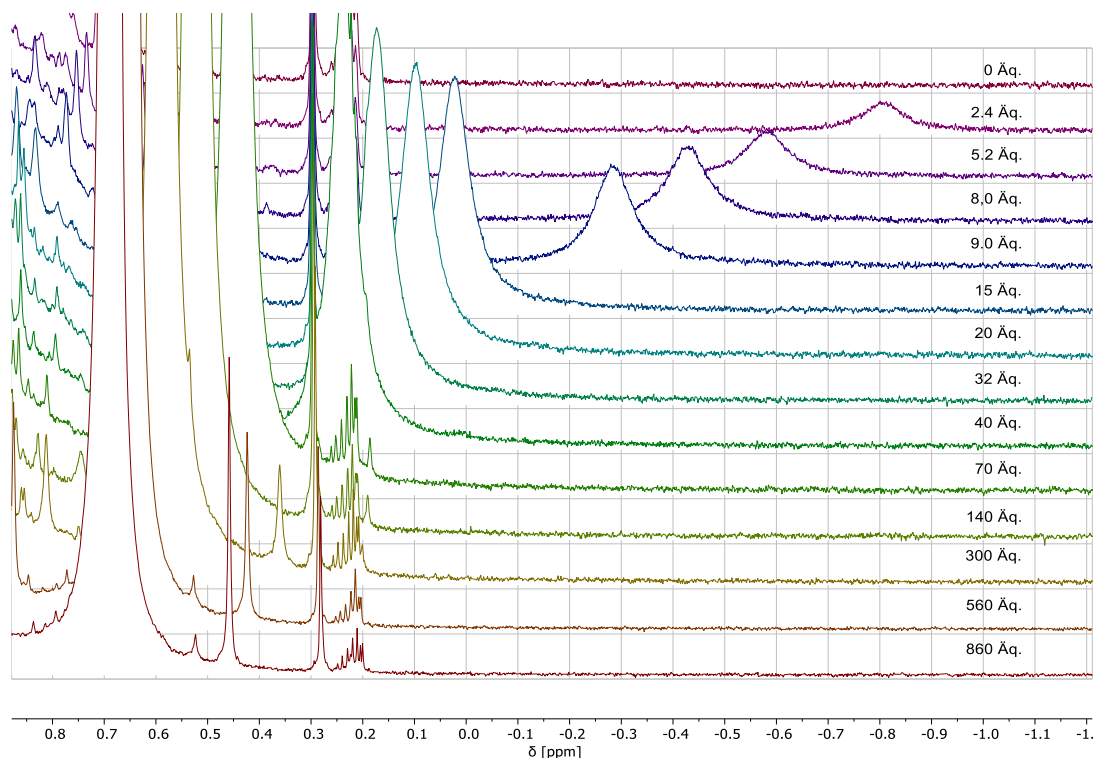


Abbildung 4-22: ^1H -NMR-Spektren der Titration von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ in C_6D_6 mit MeCN. Die angegebenen Äquivalente an Acetonitril waren jeweils zum Zeitpunkt der Messung in der Lösung enthalten.^[65]

Nach der ersten Zugabe von 2.4 Äq. Acetonitril war ein neues Signal bei -0.8 ppm zu beobachten. Mit jeder weiteren Zugabe von Acetonitril war zu beobachten, wie das Signal weiter ins Tieffeld verschoben wurde, zunächst in Richtung der chemischen Verschiebung von freiem MeCN in C_6D_6 (0.58 ppm) und später auch darüber hinaus, da ab einer gewissen Konzentration auch das Acetonitril als Lösungsmittel wirkte und das Signal noch weiter in Richtung Tieffeld verschob. Diese Verschiebung des Signals bei -0.8 ppm durch Konzentrationsänderung ließ darauf schließen, dass es sich bei dem Signal um eine gemittelte Resonanz handelte, die von den Methylprotonen von freiem Acetonitril und eingelagertem Acetonitril erzeugt wurde.

Um dies zu bestätigen, wurden temperaturabhängige NMR-Spektren aufgenommen: 6.0 mg $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ wurden in 0.2 mL C_6D_6 gelöst. Danach wurden zunächst 0.5 mL Toluol- d_8 und dann 12 Äq. MeCN hinzugefügt. Nachfolgend wurde die Lösung in 10 °C Schritten auf -70 °C abgekühlt und nach jedem Abkühlungsschritt wurde ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen (Abbildung 4-23).

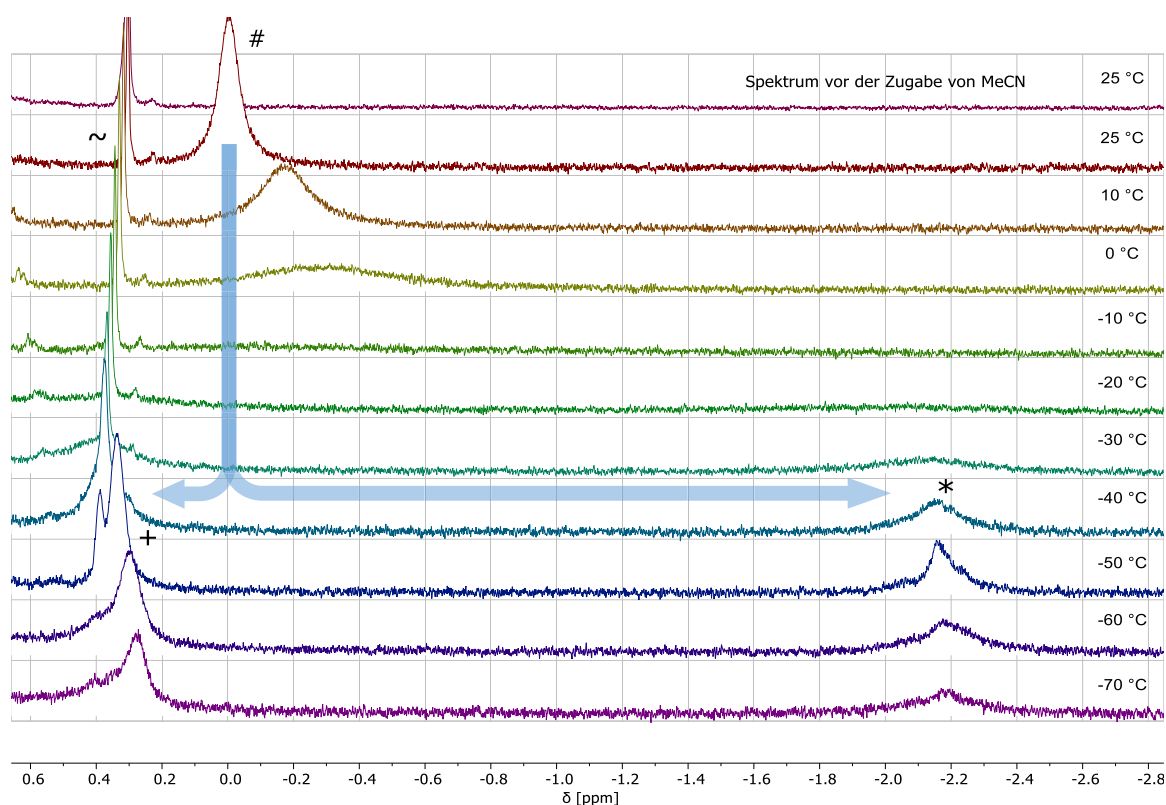


Abbildung 4-23: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ mit 12 Äq. MeCN in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Tol.}$; (~) Silikonfett, (#) gemitteltes Signal von freiem und eingelagertem MeCN, (+) freies MeCN, (*) eingelagertes MeCN.^[65]

Die Spektren zeigten zunächst ein Signal bei 0.00 ppm, welches unterhalb von -10 °C verschwand. Bei Temperaturen unterhalb von -30 °C entwickelten sich zwei neue Signale bei 0.29 ppm und -2.18 ppm mit einem Integralverhältnis von 2:1. Die starke Verschiebung des Signals ins Hochfeld (-2.18 ppm) sprach dafür, dass dieses von den eingelagerten Acetonitrilmolekülen erzeugt wurde.^[71] Das Innere der Calixarenkelche ist eine magnetisch stark abgeschirmte Region. Wenn das Acetonitril wie in diesem Fall mit den Methylprotonen zum *lower rim* gerichtet ist (Abbildung 4-16, Abbildung 4-18), ergibt sich eine sehr starke Verschiebung des Signals.^[72] Das Signal bei 0.29 ppm wurde freiem Acetonitril in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Toluol-}d_8$ bei -70 °C zugeordnet.

4.7.2.6 Temperaturabhängige NMR-Experimente zum Verhalten von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ gegenüber Methan

Die Tatsache, dass ein Diethylaminmolekül im zentralen Hohlraum von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ vorhanden ist, warf die Frage auf, ob ein weiteres Molekül dort eingelagert werden kann oder ob das Et_2NH möglicherweise sogar ersetzt werden kann. Außerdem bestand die Möglichkeit, dass $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ weitere kleine Moleküle in den Hohlräumen der Calixarenkelche aufnehmen kann. Um dies zu untersuchen, wurde eine exemplarische Untersuchung mit Methan durchgeführt.

7.0 mg $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ (frei von MeCN) wurden in 0.2 mL C_6D_6 gelöst und 0.6 mL Toluol- d_8 wurden hinzugefügt. Die Lösung wurde in ein Young-NMR-Rohr überführt und Methan wurde für

30 s mithilfe einer Kanüle durch die Lösung geleitet. ^1H -NMR-Spektren wurden im Temperaturbereich zwischen $+22\text{ }^\circ\text{C}$ und $-70\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen (Abbildung 4-24).

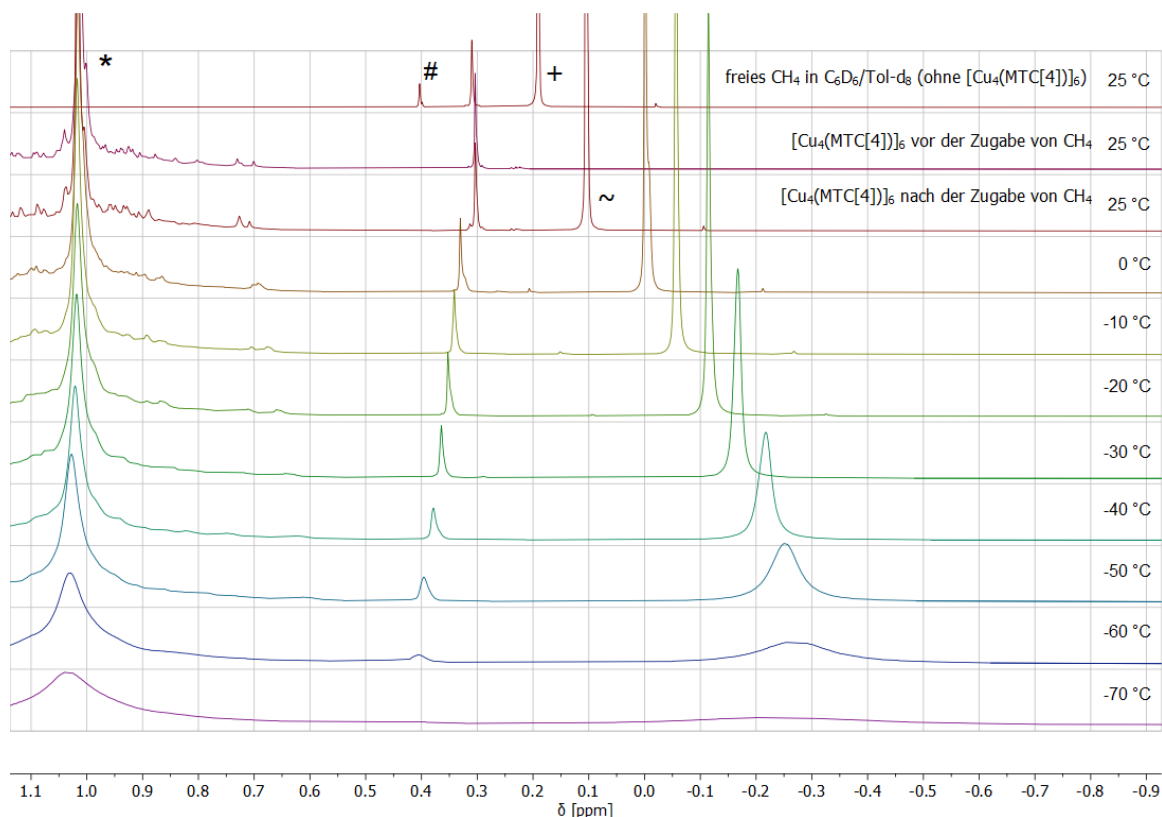


Abbildung 4-24: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\text{4}]))_6$ nach 30 s Einleiten von Methan ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Tol.-d}_8$); (#) Silikonfett, (~) gemittelteltes Signal von freiem und eingelagertem Methan, (*) $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\text{4}]))_6$. Das Spektrum ganz oben zeigt das Signal (+) von freiem Methan in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Tol.-d}_8$ ohne Anwesenheit von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\text{4}]))_6$.^[65]

Nach dem Einleiten des Methans war ein neues Signal bei 0.11 ppm zu beobachten. Dieses erfuh eine starke Verschiebung (um ca. 0.35 ppm) ins Hochfeld, wenn die Probe abgekühlt wurde, und verschwand unterhalb von $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Unterhalb dieser Temperatur waren – im Gegensatz zu den Untersuchungen mit MeCN – keine neuen Signale zu beobachten. Freies Methan in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Toluol-d}_8$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ erzeugt ein Signal bei 0.16 ppm. Wie im Fall des eingelagerten Acetonitril war auch hier eine komplette Entmischung der Signale (Dekoaleszenz) zu erwarten, jedoch stellte sich dieser Dekoaleszenzpunkt oberhalb von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ nicht ein. Freies Methan in Lösung befindet sich also in schnellem Austausch mit eingelagertem Methan in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\text{4}]))_6$.

Die Frage, in welchem Hohlraum des Clusters die Methanmoleküle eingelagert werden, konnte durch die Messung eines ROESY-NMR-Spektrums beantwortet werden. Die Protonen des Methans, zeigten eine Kopplung durch den Raum mit den aromatischen Protonen von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\text{4}]))_6$. Außerdem war in den ^1H -NMR-Spektren deutlich zu sehen, dass das Et_2NH -Molekül in der zentralen Kavität verblieb. Damit war es sehr wahrscheinlich, dass die Methanmoleküle in die Hohlräume der Calixarenliganden eingelagert wurden.

4.7.2.7 Elektrochemische Untersuchung von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$

Das Cu_A -Elektronentransferzentrum in Proteinen besteht aus zwei Kupferionen, die über Cysteinatreste zu einem Cu_2S_2 -Motiv verbrückt werden. Im "resting state" sind befinden sich beide Kupferionen in der Oxidationsstufe +1.5 da eine positive Ladung über beide Kupferionen delokalisiert ist (siehe Kap. 1). Auch in Kupfer-Thiolatclustern sind Cu_2S_2 -Motive häufig für interessante elektronische Eigenschaften verantwortlich.^[34] Da $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ zwölf solcher Cu_2S_2 -Motive aufweist, wurden auch die elektrochemischen Eigenschaften des Komplexes untersucht.

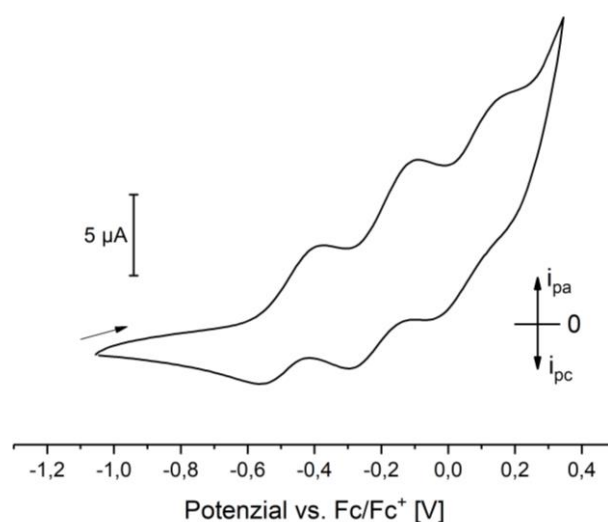


Abbildung 4-25: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ aufgenommen vs. Fc/Fc^+ (100 mM TBAPF₆, GC/Pt/Ag Elektroden, 100 mVs^{-1}) in THF (1.1 mM) bei 293 K.^[65]

In cyclovoltametrischen Messungen von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ in THF waren drei reversible Oxidationsereignisse bei $^1E_{1/2} = -0.475 \text{ V}$, $^2E_{1/2} = -0.190 \text{ V}$ und $^3E_{1/2} = 0.085 \text{ V}$ zu beobachten (Abbildung 4-25). Die Ereignisse wiesen zwar mit 0.16 bis 0.21 V eine große Spitzenseparation auf, jedoch zeigte auch das $\text{CoCp}_2/\text{CoCp}_2^+$ Redoxpaar unter diesen Bedingungen eine mit 0.17 V hohe Spitzenseparation. Dies führte zu der Annahme, dass es sich um drei reversible Eielektronenredoxprozesse handelt. In Lösungsmitteln mit einem größeren Oxidationsfenster war $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ entweder nicht löslich (Propylencarbonat, Acetonitril) oder zersetzte sich innerhalb von Minuten (DCM). Eine Untersuchung, ob noch weitere Oxidationsprozesse möglich sind, war daher auf diesem Weg nicht möglich.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ebenfalls versucht, $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ chemisch zu oxidieren und den Reaktionsverlauf mittels *Electron Paramagnetic Resonance* (EPR) Spektren zu untersuchen. Aufgrund des niedrigen Potenzials von $^1E_{1/2} = -0.475 \text{ V}$ sind nur wenige Oxidationsmittel geeignet, um eine Eielektronenoxidation von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ zu erreichen und gleichzeitig eine

Überoxidation zu vermeiden.^[73] $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ wurde mit je 1 Äq. und 0.5 Äq. von Tetracyanoethylen (TCNE) und 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) in Benzol umgesetzt. Die gelbe Lösung von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ färbte sich sofort grün (TCNQ) bzw. nahm einen intensiveren Gelbton an (TCNE). Die grüne Färbung kam möglicherweise durch eine Farbmischung der gelben $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ -Lösung mit der blauen Farbe der entstehenden Radikalanionen des TCNQ zustande. Von allem Proben wurden EPR Spektren aufgenommen, doch keine der Proben zeigte das Signal eines Kupferkomplexes.

4.7.2.8 Zusammenfassung der Untersuchungen an $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Erkenntnisse über $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ gewonnen, die in diesem Kapitel noch einmal zusammengefasst werden.

Nachdem die Struktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ bestimmt worden war, wurde zunächst mittels DOSY-NMR-Experimenten bestätigt, dass $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ in Lösung stabil ist (Kap. 4.7.2.3). Aufgrund der Struktur des Komplexes, lag es nahe, die Einlagerung von Molekülen zu untersuchen. Eine Kombination von COSY, HSQC, HMBC, und DOSY-NMR-Experimenten zeigte, dass sich in der zentralen Kavität des $\text{Cu}_{24}\text{S}_{48}$ -Käfigs ein Molekül Et_2NH befindet. Durch starke Fehlordnung konnte Et_2NH in der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ nicht modelliert werden, jedoch befindet sich an der entsprechenden Stelle verschmierte Elektronendichte (Kap. 4.7.2.4). Das eingelagerte Et_2NH konnte aus dem Feststoff nicht durch 60 h Trocknen im Feinvakuum entfernt werden und es trat nicht in Austausch mit freiem Et_2NH wenn dieses in der Lösung vorhanden war.

Eine Kombination von NMR-Titrationsexperimenten und temperaturabhängigen NMR-Experimenten zeigte, dass Acetonitril nicht nur in der Kristallstruktur sondern auch in Lösung in den Kavitäten der Calixarenliganden in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ eingelagert war. Dieses steht in ständigem Austausch mit freiem Acetonitril in der Lösung. Ausgehend von Feststoff konnte das MeCN durch das Trocknen im Feinvakuum über 60 h komplett aus den Kavitäten der Liganden entfernt und in Lösung später wieder hinzugefügt werden (Kap. 4.7.2.5). Durch temperaturabhängige NMR-Spektren sowie ROESY-NMR-Spektren wurde gezeigt, dass die Calixarenliganden in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ Methanmoleküle einlagern konnten, wenn das Acetonitril vorher komplett entfernt worden war. Diese eingelagerten Methanmoleküle stehen mit freiem Methan in der Lösung im Austausch (Kap. 4.7.2.6).

Eine cyclovoltammetrische Vermessung von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ zeigte drei reversible Einelektronenredoxprozesse mit $^1E_{1/2} = -0.475 \text{ V}$, $^2E_{1/2} = -0.190 \text{ V}$ und $^3E_{1/2} = 0.085 \text{ V}$ (Kap. 4.7.2.7).

4.8 Silberkomplexe des $H_4(MTC[4])$

Nachdem Synthesen mit Kupfer(I)-Vorläufern zu interessanten Verbindungen geführt hatten, war es naheliegend, zu untersuchen ob ähnliche Komplexe und supramolekulare Oligomere wie z.B. $[Cu_4(MTC[4])]_6$ auch mit Silber(I)-Ionen hergestellt werden können. Silber(I)-Thiolate weisen durchaus Ähnlichkeiten zu Kupfer(I)-Thiolaten auf, denn wie dort können Ag^I -Ionen tetraedrische oder trigonale Koordinationssphären einnehmen, während Gold(I)-Verbindungen eher eine lineare Koordination bevorzugen.^[74] Silberamide könnten, analog zum Kupferamid $[CuNET_2]_4$, gleichzeitig den Ligand deprotonieren und die Metallionen bereitstellen. Jedoch sind nicht viele Silberamidkomplexe in der Literatur beschrieben. Eine Synthese, abgeleitet von der von $[CuNET_2]_4$ scheiterte, und es bildete sich sofort ein brauner, unlöslicher Niederschlag.^[75] Die literaturbekannte Synthese von $[Ag(TMP)]_4$ ($TMP = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidin) war nicht reproduzierbar.^[76] Von der Synthese von $[Ag(N(SiMe_3)_2)_2]$ ^[76] und dessen Einsatz als Vorläufer wurde abgesehen, da bereits mit anderen Hexamethyldisilazan-Metallvorläufern nur eine Silylierung der Thiolfunktionen erreicht worden war. Die Experimente mit Silber(I)-Ionen beschränkten sich daher auf Silbervorläufer mit Phosphin- und Chloridoliganden.

4.8.1 Synthese der Silberkomplexe

Mit der Absicht die Verbindung $[(Ph_3PAg)_2H_2(MTC[4])]$ zu erzeugen, wurde $H_4(MTC[4])$ mit 2 Äq. Natriummethoxid deprotoniert und dann mit 2 Äq. Ph_3PAgCl umgesetzt. Das 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte danach zwei Signalsätze: Die Signale des unumgesetzten Liganden, neben Signalen von komplexiertem Ligand. Durch Übersichtung der Reaktionslösung mit *n*-Pentan konnten Kristalle der neuen Verbindung $[(Ph_3PAg)_2AgH(MTC[4])]$ gezüchtet werden (Abbildung 4-26). Versuche, diese Verbindung gezielt herzustellen, führten zu den neuen Verbindungen $[(Ph_3PAg)_4AgCl(MTC[4])]$ und $[(Ph_3PAg)_4(MTC[4])]$. Von diesen Komplexen konnten lediglich Molekülstrukturen bzw. Molekülmodelle erstellt werden. Eine gezielte Synthese, oder weitere Charakterisierung dieser Verbindungen war nicht möglich. Trotzdem werden die Molekülstrukturen (teilweise nur als Modelle) im Folgenden gezeigt und kurz besprochen, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zur Koordination von Kupfer(I)- und Gold(I)-Ionen (Diskussion folgt später in Kapitel 4.9) in Kombination mit $H_4(MTC[4])$ aufzuzeigen.

4.8.1.1 Molekülmodell von $[(Ph_3PAg)_2AgH(MTC[4])]$

Die Molekülstruktur von $[(Ph_3PAg)_2AgH(MTC[4])]$ konnte nicht vollständig verfeinert werden und ist daher nur als Modell für die Konnektivität des Komplexes zu sehen. Sie zeigt einen Calixarenliganden in *partial-cone*-Konformation, der zwei Silberionen ($Ag1$, $Ag2$) zwischen drei gleich ausgerichteten Thiophenoleinheiten koordiniert. Zusätzlich ist zwischen zwei gegenüberliegenden Thiolatfunktionen ein weiteres Silber(I)-Ion ($Ag3$) zentral gebunden. Die

vierte Thiophenoleinheit (S7) ist in die entgegengesetzte Richtung gedreht und ihre Thiolgruppe zeigt von den Metallzentren weg (Abbildung 4-26).

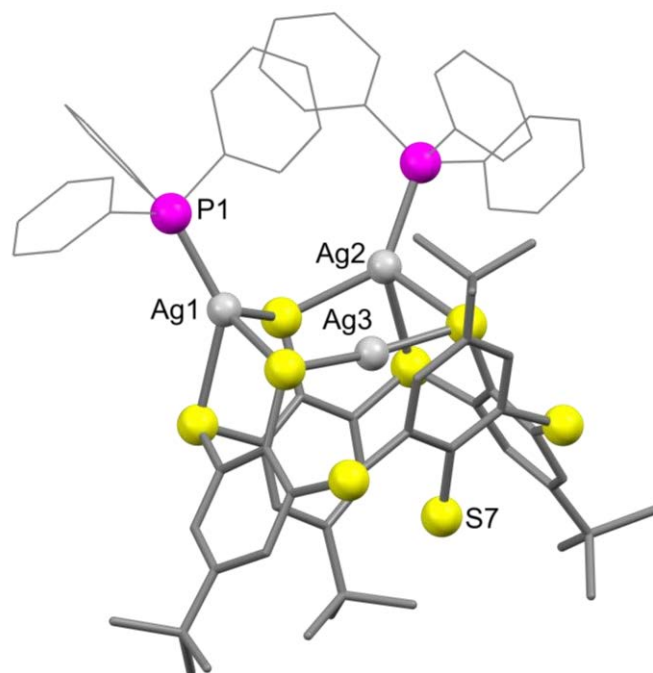


Abbildung 4-26: Modell der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AgH}(\text{MTC}[4])]$. Das SH-Proton konnte nicht auf der Elektronendichtekarte gefunden werden. Ein Gegenion konnte ebenfalls nicht gefunden werden. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Zellparameter: Monoklin, $P2_1/n$, $a = 19.8405(17) \text{ \AA}$, $b = 15.4302(13) \text{ \AA}$, $c = 26.405(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.436(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 7923.2(12)$.

4.8.1.2 Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$

In einer Reaktion, die zum Ziel hatte, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AgH}(\text{MTC}[4])]$ gezielt herzustellen, wurde $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit 3 Äq. NaOMe und 3 Äq. $\text{Ph}_3\text{P}(\text{AgCl})$ umgesetzt. Durch Übersättigung der Reaktionslösung mit *n*-Pentan wurden Kristalle der Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$ gezüchtet (Abbildung 4-27). In der Molekülstruktur liegt der Calixarenligand in einer *pinched-cone*-Konformation vor. Vier Silber(I)-Ionen sind am *lower rim* koordiniert. Ein weiteres Silber(I)-Ion wird von zwei Thiolatfunktionen zentral gebunden, ähnlich wie in $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AgH}(\text{MTC}[4])]$. Außerdem ist ein Chloridoligand an Ag1 gebunden, der die Ladung des fünften Ag^{I} -Ions kompensiert.

Ag2, Ag3 und Ag4 befinden sich in verzerrt tetraedrischen Koordinationssphären, gebildet aus je zwei Thiolat-, einem Thioether- und einem Phosphinliganden. Ag1 dagegen weist statt einem Thioetherliganden (Ag1–S8 3.208(2) Å) einen Chloridoliganden (Ag1–Cl1 2.625(2) Å) auf und befindet sich dadurch ebenfalls in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung. Die Abstände des Chloridoliganden zu Ag2 und Ag5 sind sehr groß und lassen allenfalls auf schwache Wechselwirkungen schließen (3.025(2), 2.974(2) Å). In der Mitte des Makrozyklus ist Ag5 zwischen zwei Thiolatgruppen nahezu linear koordiniert (S7–Ag5–S3 174.86(8)). Eine Diskussion,

inwiefern die Koordination von Ag5 die Konformation des Calixarens beeinflusst, erfolgt im nächsten Kapitel im Zusammenhang mit der Strukturdiskussion zu $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$, wo dieses Ag^I-Ion fehlt.

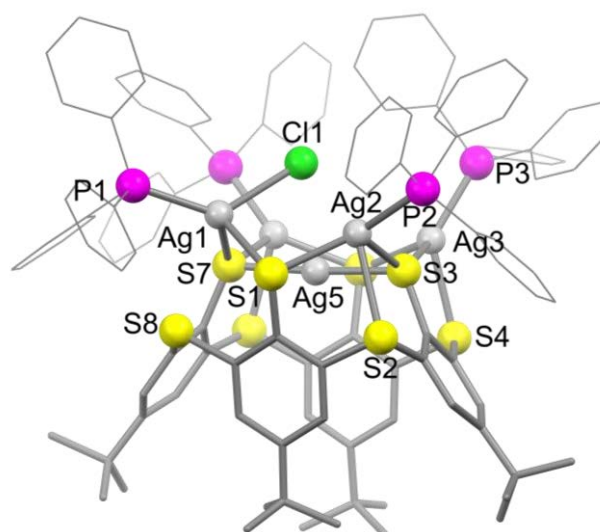


Abbildung 4-27: Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.427(2), Ag2–P2 2.397(2), Ag3–P3 2.376(2), Ag5–S7 2.369(2), Ag5–S3 2.373(2), Ag5–Cl1 2.974(2), Ag1–S1 2.596(2), Ag1–Cl1 2.625(2), Ag1–S7 2.787(2), Ag1–S8 3.208(2), Ag2–S1 2.503(2), Ag2–S3 2.706(2), Ag2–S2 2.811(2), Ag2–Cl1 3.025(2); S7–Ag5–S3 174.86(8), P1–Ag1–Cl1 131.24(7), P2–Ag2–S2 102.06(7).

4.8.1.3 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$

Vor dem Hintergrund der Ergebnisse, die im vorherigen Kapitel dargestellt wurden, wurde **H₄(MTC[4])** nun mit 4 Äq. NaOMe deprotoniert und mit 5 Äq. Ph_3PAgCl umgesetzt; dies sollte zur gezielten Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$ führen. Versuche zur Kristallisation des Produkts führen zu Kristallen der Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$ (Kap. 4.8.1.4). Ein Teil der Kristalle wurde in C_6D_6 gelöst und ein ¹H-NMR-Spektrum wurde aufgenommen (Abbildung 4-28). Neben den Signalen der Triphenylphosphinliganden bei 7.57 und 6.89 ppm (breit) ist sowohl das Signal der aromatischen Protonen des Calixarenliganden bei 7.64 ppm als auch die Signale der *tert*-Butylgruppen bei 1.14 und 1.07 ppm zu sehen.

Versuche $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$ gezielt, durch die Deprotonierung von **H₄(MTC[4])** mit 4 Äq. NaOMe und anschließende Umsetzung mit 4 Äq. Ph_3PAgCl , zu synthetisieren schlugen fehl. Thalliummethanolat wurde als alternatives Mittel zur Deprotonierung in Betracht gezogen, da $[\text{Tl}_4(\text{MTC}[4])]$ nicht als Niederschlag aus der Lösung ausfällt. Jedoch ließ sich nach Deprotonierung von **H₄(MTC[4])** mit 4 Äq. Thalliummethanolat und anschließende Zugabe von 4 Äq. Ph_3PAgCl ebenfalls kein Produkt isolieren.

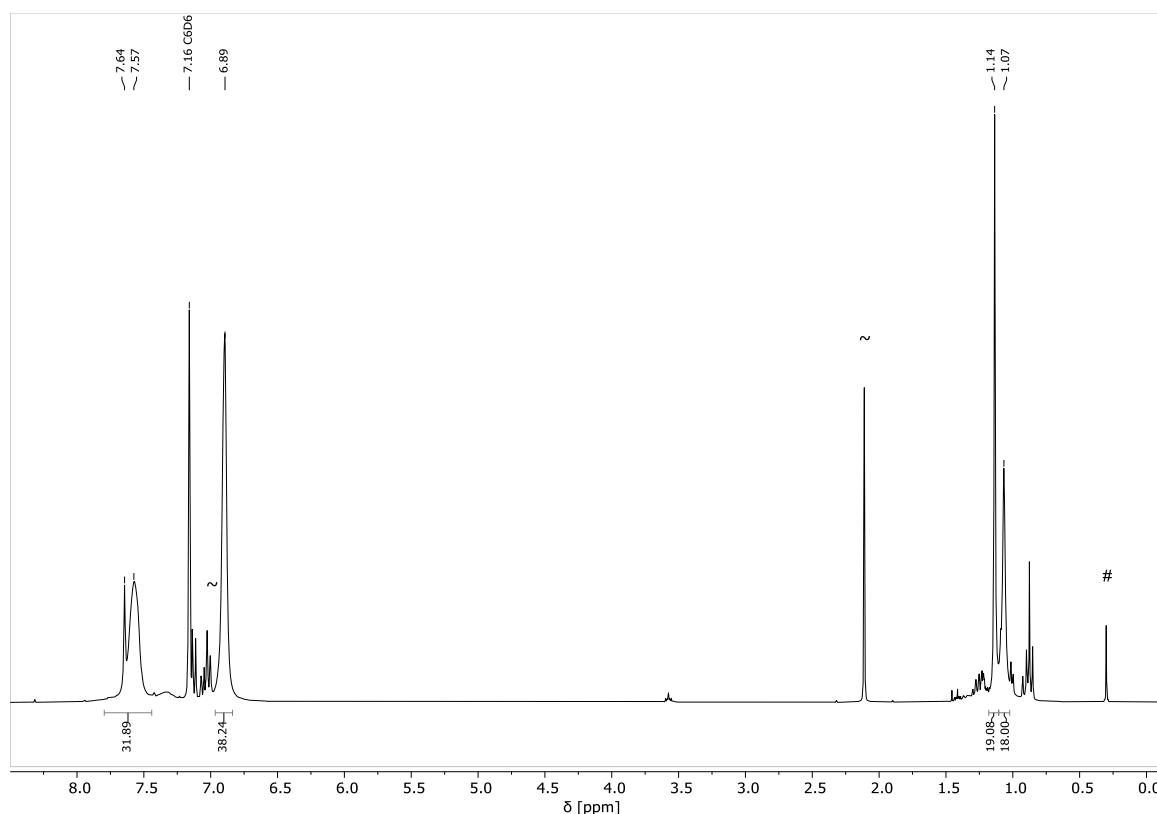


Abbildung 4-28: ^1H -NMR-Spektrum von gewaschenen und getrockneten Kristallen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}(\text{MTC}[4])]$. #: Schliff fett, ~: Toluol. Die Signale bei 7.64 und 7.57 ppm sind gemeinsam integriert, da sie sich überlagern.

4.8.1.4 Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}(\text{MTC}[4])]$

Die Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}(\text{MTC}[4])]$ ist der von $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$ (Kap. 4.8.1.2) ähnlich und zeigt einen $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Liganden, der vier Silber(I)-Ionen in den Thiolat/Thioether-Taschen koordiniert. Außerdem wird jedes Ag^{I} -Ion jeweils von einem Triphenylphosphinliganden koordiniert. Der $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Ligand liegt in einer *pinched-cone*-Konformation vor. Im Unterschied zu $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$ ist in dieser Verbindung kein fünftes Ag^{I} -Ion zwischen zwei Thiolatgruppen in der Mitte des Makrozyklus koordiniert. Dieser Unterschied führt dazu, dass der Thiolat-Thiolat-Abstand (3.561 Å) in $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}(\text{MTC}[4])]$ wesentlich kleiner ist als in $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$ (4.737 Å). Der Winkel der gekippten Thiophenoleinheiten zueinander ist entsprechend in $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}(\text{MTC}[4])]$ (79.55°) größer als in $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$ (68.95°). Die vier Triphenylphosphinliganden stehen sehr gedrängt am *lower rim* des Calixarens. Die gegenseitige sterische Abstoßung äußert sich in großen Unterschieden zwischen den einzelnen P-Ag-S(Thioether)-Winkeln (103.93(5)–142.19(5) Å). Lediglich Ag_1 liegt in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie vor. Die Koordinationssphären von Ag_2 , Ag_3 und Ag_4 besitzen eher eine verzerrt trigonal pyramidale Geometrie. Auf diese Weise können Silber(I)-Ionen eine günstige Koordination einnehmen und gleichzeitig dem sterischen Anspruch der Triphenylphosphinliganden gerecht werden.

Ein Vergleich zu der sehr ähnlichen Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ wird in Kapitel 4.10.1.1 gezogen.

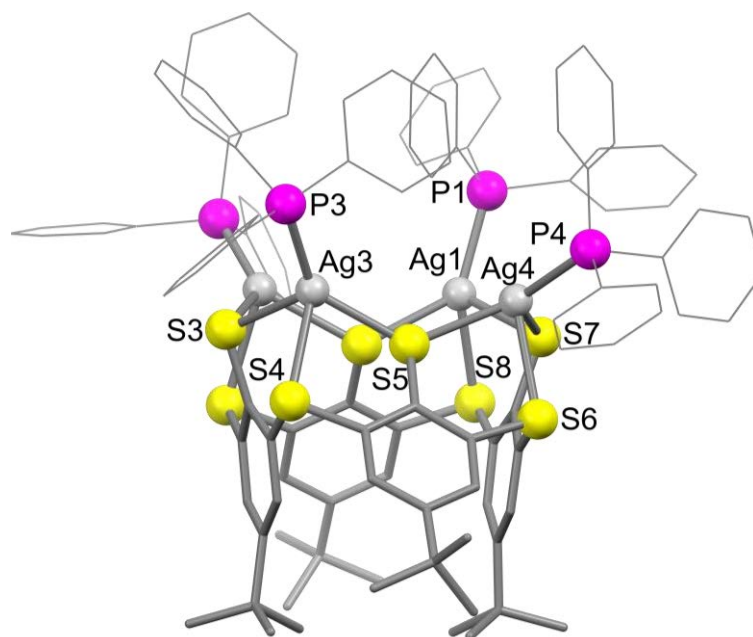


Abbildung 4-29: Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag3–P3 2.3740(14), Ag4–P4 2.3965(14), Ag3–S3 2.4874(14), Ag3–S5 2.5497(14), Ag3–S4 2.7069(14), Ag4–S5 2.5310(13), Ag4–S7 2.5477(15), Ag4–S6 2.7014(14); P4–Ag4–S6 103.93(5), P3–Ag3–S4 117.88(5), P1–Ag1–S8 142.19(5), P2–Ag2–S2 109.92(5).

4.8.2 Bewertung der Experimente mit Silber

Die Kristalle der Silberkomplexe $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{AgH}(\text{MTC}[4])]$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$ wurden nach Synthesen gezüchtet, bei denen Ph_3PAgCl aus einer Charge verwendet wurde, welche vermutlich mit Silberchlorid verunreinigt war. Die Kristalle von $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$ hingegen wurden nach einer Synthese gezüchtet, bei der Ph_3PAgCl aus einer anderen Charge verwendet wurde. Es wurden keine weiteren Experimente durchgeführt, um diese Vermutung zu bestätigen. Die Tatsache, dass Kristalle von $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{AgH}(\text{MTC}[4])]$ gezüchtet werden konnten, führt zu der Vermutung, dass es durch Zugabe von weniger als vier Äquivalenten Silber(I)-Vorläufer möglich ist die Nuklearität der entstehenden Komplexe zu steuern.

Wichtig ist die Erkenntnis, dass Metallkomplexe vom Typ $[(\text{Ph}_3\text{PM}^t)_4(\text{MTC}[4])]$ ($\text{M}^t = \text{Cu}, \text{Ag}$) ein weiteres Metallion in der Mitte des Makrozyklus koordinieren können. Daraus ergeben sich möglicherweise Synthesewege auch für heterometallische Komplexe mit Ag^{I} - und Cu^{I} -Ionen. Hierzu wäre z.B. die Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ mit AgCl oder Ph_3PAgCl denkbar. Außerdem zeigt sich, dass die Strukturen von $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$ und $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ relativ ähnlich sind (Diskussion in Kap. 4.10.1). Da Ag^{I} -Ionen ähnlich wie Cu^{I} -Ionen dazu neigen, mit Thiolaten Ag_2S_2 -Motive^[77] zu bilden, könnte die monomere $[\text{Ag}_4(\text{MTC}[4])]$ -Einheit als

Ausgangspunkt für einen Silber(I)-Koordinationskäfig analog zu $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ dienen (Kap. 4.7.2), vorausgesetzt, es stünde ein geeigneter Metallvorläufer, beispielsweise in Form eines Silber(I)-Amids, zur Verfügung.

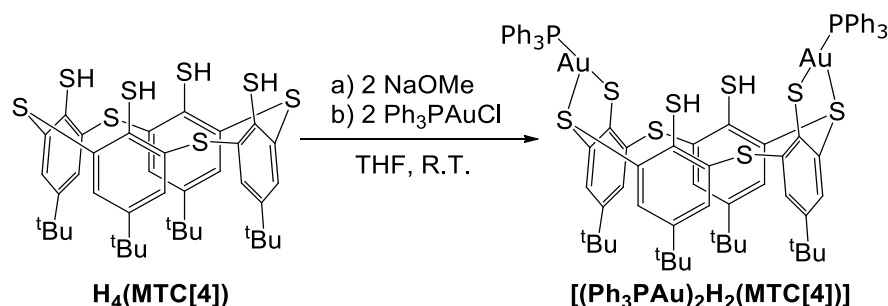
4.9 Goldkomplexe des $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$

Die Interaktion zwischen Thiolen und Goldoberflächen spielt eine zentrale Rolle in der Bildung von „*Self-assembled monolayers*“ (SAMs), diese zeigen unter anderem Potenzial in organischen elektronischen Komponenten wie z.B. Transistoren oder Schaltern.^[78] Gold-Thiolatverbindungen werden in der homogenen^[79] und heterogenen^[80] Katalyse eingesetzt. Außerdem wurde festgestellt, dass Gold-Thiolat-Motive eine schützende Funktion in Nanoclustern einnehmen können.^[81] Aufgrund dieser vielfältigen potenziellen Anwendungsgebiete, war es von Interesse das Koordinationsverhalten von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ gegenüber Goldionen zu untersuchen. Das Au^{I} -Ion ist genau wie Cu^{I} - und Ag^{I} -Ionen ein weiches Metallion und sollte gut von Schwefelliganden gebunden werden. Jedoch ist die Koordinationsgeometrie von Au^{I} -Ionen im Gegensatz zu Cu^{I} - und Ag^{I} -Ionen bevorzugt linear. Daher war es ebenfalls von Interesse das Koordinationsverhalten von Au^{I} -Ionen mit dem von Cu^{I} - und Ag^{I} -Ionen zu vergleichen.

4.9.1 Umsetzungen mit Goldvorläufern ohne Phosphinliganden

Als Gold(I)-Vorläufer wurden, neben den Phosphingoldchloriden, auch Me_2SAuCl , $(\text{OC})\text{AuCl}$ und AuCl verwendet. Nach einer Reaktion von AuCl mit $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ entstand eine braune Suspension. Das nachfolgend aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Signale der aromatischen Protonen und der tert-Butylprotonen von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$, jedoch keine Signale für die SH-Protonen. Aus der Lösung konnten anschließend Kristalle des Calixarens $(\text{SS})_2(\text{MTC}[4])$ isoliert werden, in dem alle vier Thiolgruppen zu Disulfidbrücken oxidiert worden waren. Vermutlich stammte der beobachtete Braune Niederschlag von elementarem Gold, welches durch die Thiolgruppen reduziert worden war.

Die Umsetzung sowohl von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ als auch $\text{H}(\text{ptbt})$ mit Gold(I)-Vorläufern, welche schwächere Liganden besaßen, wie bspw. Me_2SAuCl und $(\text{OC})\text{AuCl}$, resultierte in einem unlöslichen, schmutzig weißen Niederschlag. Den Ligandvorläufer vor der Umsetzung mit dem Metallvorläufer zu deprotonieren, führte zum gleichen Ergebnis. Nach den Umsetzungen von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ oder $\text{H}(\text{ptbt})$ mit Me_2SAuCl konnte das Signal von freiem Me_2S im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Der weiße Niederschlag wurde aufgrund der geringen Löslichkeit nicht analysiert.

4.9.2 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$ Schema 4-16: Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$.

Um Gold(I)-Phosphin-Komplexe mit $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ zu synthetisieren, wurde zunächst Ph_3PAuMe eingesetzt, da es in der Lage war gleichzeitig Thiolgruppen deprotonieren und Gold(I)-Ionen zur Verfügung zu stellen. Die Umsetzung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit 2 Äq. Ph_3PAuMe führte jedoch zu Produktgemischen von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$, die nicht zu trennen waren. Als alternativer Syntheseweg wurde zunächst $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ in THF gelöst, mit Natriummethoxid deprotoniert und nach 5 min 2 Äq. Ph_3PAuCl hinzugesetzt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, um das Natriumchlorid zu entfernen. Die Elementaranalyse zeigte jedoch, dass dies nicht gelungen war. Aus DCM/*n*-Pentan konnten zwar Kristalle gezüchtet werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, jedoch gelang es auch durch Umkristallisation nicht, das Natriumchlorid zu entfernen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$ zeigte einen einzigen Peak bei 36.57 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum traten die Signale der aromatischen Protonen der Triphenylphosphin- und des Calixarenliganden zwischen 6.92 und 7.62 ppm auf. Das Signal der Thiolprotonen befand sich bei 6.42 ppm. Die Abschirmung dieser Protonen war wahrscheinlich eine Folge von Wasserstoffbrückenbindungen zu den jeweils benachbarten Thioethergruppen (Kap. 2.1). Die Resonanzen der *tert*-Butylgruppen waren als scharfes Singulett bei 1.35 ppm und als breites Signal bei 0.88 ppm zu sehen. Das IR-Spektrum zeigte die SH-Streckschwingung bei 2413 cm^{-1} als schwache Bande.

4.9.2.1 Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$

Die Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$ zeigt den Calixarenliganden in einer *pinched-cone*-Konformation (Abbildung 4-30). Zwei gegenüberstehende Thiophenolatgruppen stehen fast parallel zueinander, während die Thiophenolgruppen beide mit den Thiolgruppen in Richtung des Ringinneren aufeinander zu gekippt sind. Die Protonen der Thiolgruppen sind jeweils in Richtung eines benachbarten Thioether-Schwefelatoms gedreht. Vermutlich besteht eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen Thiol- und Thioether-Einheiten wie im $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ (Kap. 2.1). Die beiden parallelen Thiophenolatgruppen koordinieren jeweils ein Gold(I)-Ion. Die

Goldionen befinden sich in einer T-förmigen Koordinationssphäre zwischen Thiolat-, Thioether- und Triphenylphosphinliganden. Die Längen der Au-S-Bindungen zu den Thiolatgruppen sind im erwarteten Bereich (Au1–S2 2.3103(13), Au2–S6 2.3057(14) Å). Im Gegensatz dazu sind die Bindungen der Gold(I)-Ionen zu den Thioethergruppen mit 2.9220(15) und Au2–S5 2.9859(15) Å außergewöhnlich lang (siehe Kap. 4.9.5).

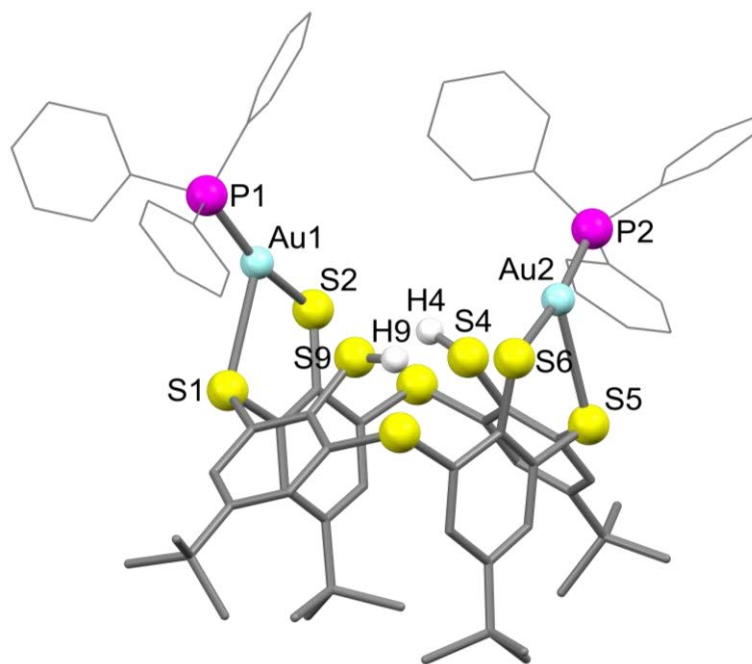
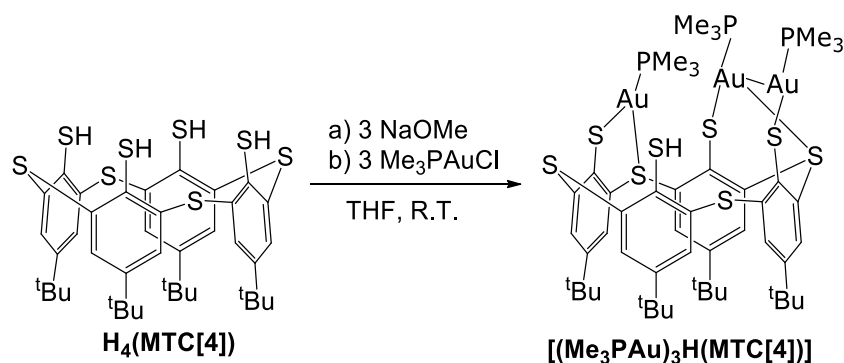


Abbildung 4-30: Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$. Wasserstoffatome und ein THF-Molekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Thiol-Protonen werden dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1–P1 2.2607(14), Au2–P2 2.2514(14), S4–H4 1.29(7), S9–H9 1.20(5), Au1–S2 2.3103(13), Au1–S1 2.9220(15), Au2–S6 2.3057(14), Au2–S5 2.9859(15); P1–Au1–S2 165.24(5), P2–Au2–S6 170.28(5), P1–Au1–S1 113.51(5), C5–S4–H4 102(3), C29–S9–H9 94(2).

4.9.3 $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$

Bei Versuchen zur Synthese eines dreikernigen Goldkomplexes mit 3 Äq. Ph_3PAuCl als Goldvorläufer wurden Gemische von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$ isoliert. Der Grund dafür ist vermutlich die starke sterische Abstoßung der großen Triphenylphosphinliganden in Kombination mit der schwachen Anbindung der Gold(I)-Ionen, die nicht wie bei Cu^{I} - und Ag^{I} -Ionen in den Koordinationstaschen binden. Daher wurde Me_3PAuCl für die Synthese des dreikernigen Goldkomplexes verwendet, da der enthaltene Trimethylphosphinligand sterisch weniger anspruchsvoll ist.



Schema 4-17: Synthese von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[\mathbf{4}])]$.

Um einen dreikernigen Gold(I)-Komplex zu synthetisieren wurde $\text{H}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ in THF mit 3 Äq. Natriummethoxid deprotoniert und anschließend mit 3 Äq. Me_3PAuCl umgesetzt. Durch eine Extraktion mit Dichlormethan wurde Natriumchlorid entfernt. Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Übersättigung einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Pentan gezüchtet.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[\mathbf{4}])]$ gelöst in $\text{THF}-d_8$ zeigte zwei Signale bei -7.72 und -8.56 ppm. Das Integralverhältnis der Signale betrug 2:1. Die Molekülstruktur (Kap. 4.9.3.1) zeigte, dass es sowohl zwei Phosphoratome im Molekül gab, die an zwei aurophil verknüpfte Au^{I} -Ionen gebunden waren, als auch ein Phosphoratom, welches an ein Gold(I)-Ion ohne aurophile Wechselwirkung gebunden war. Aufgrund der Signalaufspaltung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war es naheliegend, dass dies auch in Lösung der Fall war. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte vier breite Singulett-Signale bei 7.76, 7.61, 6.91 und 6.73 ppm, die durch die aromatischen Protonen des Calixarenliganden hervorgerufen wurden. Die verbliebene Thiolgruppe erzeugte ein scharfes Singulett-Signal bei 6.06 ppm. Die 27 Protonen der drei Trimethylphosphinliganden zeigten eine Kopplung zum Phosphor und verursachten daher ein Dublett-Signal bei 1.65 ppm. Vermutlich fallen die Signale der Methylgruppen, im Gegensatz zu den Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, übereinander. Bei 1.35 und 0.87 ppm waren Signale zu erkennen, die durch die *tert*-Butylgruppen hervorgerufen wurden (Abbildung 4-31).

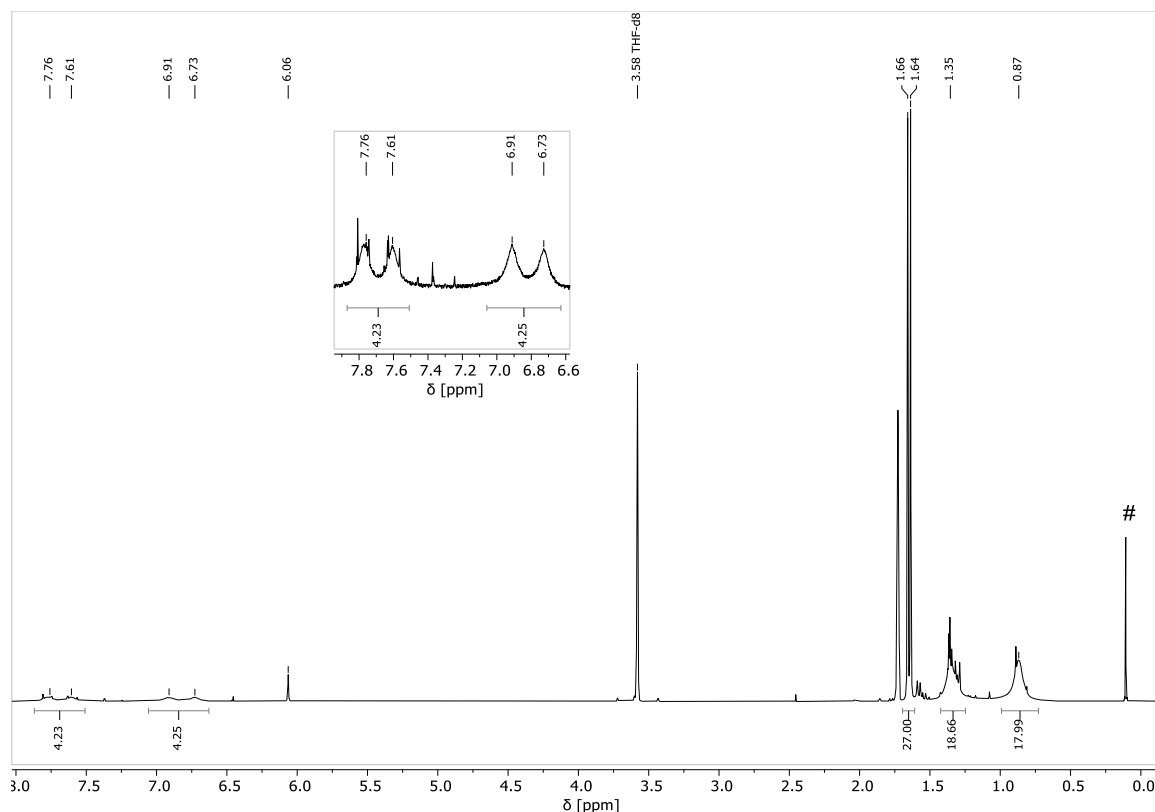


Abbildung 4-31: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$ gelöst in $\text{THF-}d_8$. #: Schliff Fett.

4.9.3.1 Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$

Die Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$ zeigt den Calixarenliganden in einer *pinched-cone*-Konformation (Abbildung 4-32). Drei der vier Thiolgruppen des Liganden sind deprotoniert und koordinieren Gold(I)-Ionen. Au1 und Au3 sind T-förmig von je einem Thiolat-, Thioether- und Trimethylphosphinliganden koordiniert, während Au2 lediglich eine lineare Koordination durch Thiolat und Trimethylphosphin aufweist. Zwischen Au3 und Au2 besteht eine aurophile Wechselwirkung mit einem $\text{Au2}\cdots\text{Au3}$ -Abstand im erwarteten Bereich ($3.0666(4) \text{ \AA}$). Die Au-S-Bindungen zu den Thiolatgruppen weisen ebenfalls Bindungslängen im erwarteten Bereich auf ($2.3115(18)$ – $2.3346(19) \text{ \AA}$). Die Bindungen zu den Thioethergruppen hingegen sind mit $2.8691(18)$ und $2.9919(19) \text{ \AA}$ sehr lang (siehe Kap. 4.9.5). Auffällig ist, dass Au2 keine Bindung zu einem Thioether eingeht und in einer linearen Koordination verbleibt ($\text{Au2}\cdots\text{S5 } 3.747(2) \text{ \AA}$). Der Grund dafür ist vermutlich, dass die aurophile Wechselwirkung zwischen Au2 und Au3 stärker ist, als die schwache koordinative Bindung der Goldionen zu den Thioetherdonoren. Durch die Geometrie des Calixarenliganden ist es nicht möglich, dass Au2 und Au3 gleichzeitig die jeweilige Koordination zur Thioethergruppe und die aurophile Wechselwirkung aufrechterhalten.

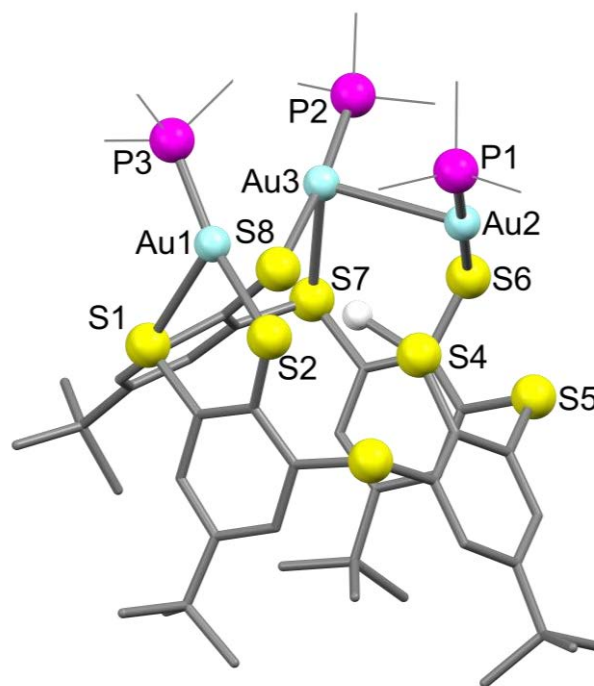
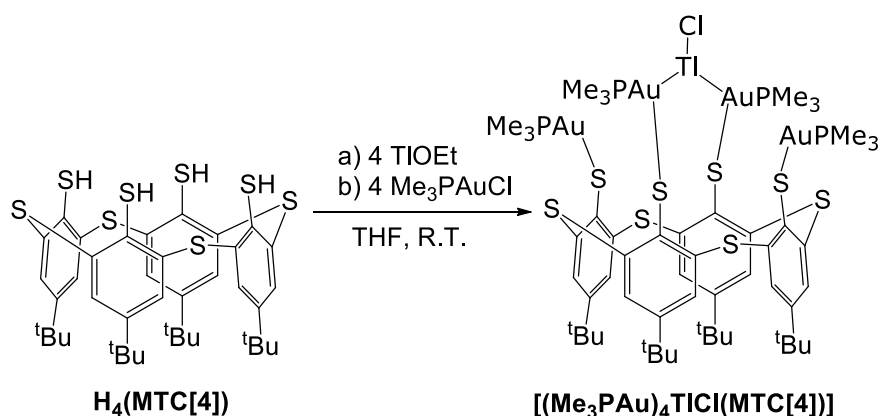


Abbildung 4-32: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$. Wasserstoffatome und ein THF-Molekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Das Thiol-Proton wird dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S4–H4 1.57(7), Au2···Au3 3.0666(4), Au1–S1 2.8691(18), Au1–S2 2.331(2), Au2–S6 2.3115(18), Au2···S5 3.747(2), Au3–S8 2.3346(19), Au3–S7 2.9919(19), P3–Au1–S2 165.00(7), S2–Au1–S1 82.02(6), P2–Au3–S8 174.06(8), P1–Au2–S6 179.44(7), S8–Au3–Au2 88.01(5).

4.9.4 $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TiCl}(\text{MTC}[4])]$



Schema 4-18: Synthese von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TiCl}(\text{MTC}[4])]$. Die Darstellung berücksichtigt nicht alle Konnektivitäten der Gold- und Thalliumionen. Diese sind in Abbildung 4-34 erfasst.

Zur Synthese von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$ war $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ zunächst dreifach mit NaOMe deprotoniert worden. Um einen vierkernigen Goldkomplex herzustellen, wurden Versuche unternommen $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit 4 Äq. NaOMe zu deprotonieren. Es entstand eine trübe Lösung, und nach einer darauffolgenden Umsetzung mit 4 Äq. Me_3PAuCl konnte nur ein Produktgemisch isoliert werden. Vermutlich war das entstandene $[\text{Na}_4(\text{MTC}[4])]$ so unlöslich, dass es aus der Lösung ausfiel und damit für eine Reaktion nur noch unvollständig zur Verfügung stand. In Folge

wurden 4 Äq. TlOEt zur Deprotonierung von **H₄(MTC[4])** genutzt. Die Reaktion bildete eine gelbe, klare Lösung ohne Niederschlag. 4 Äq. Me₃PAuCl wurden hinzugegeben, und die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichtung einer gesättigten DCM-Lösung mit Toluol gewonnen werden (Kap. 4.9.4.1).

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **[(Me₃PAu)₄TlCl(MTC[4])]** zeigt zwei Signale mit identischen Integralen bei -6.83 und -10.54 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Signal der Trimethylphosphinliganden als scharfes Dublett bei 1.72 ppm zu erkennen. Die Signale, die durch die aromatischen Protonen bei 7.25 ppm und durch die *tert*-Butylprotonen bei 1.10 ppm hervorgerufen werden, sind sehr stark verbreitert (Abbildung 4-33). Die Fehlordnung des Thallium- und des Chloridions in der Kristallstruktur gibt Anlass zu der Vermutung, dass das Thalliumion in Lösung zwischen verschiedenen Bindungsmodi fluktuiert (Kap. 4.9.4.1). Dass das Thalliumion nur über schwache metallophile Wechselwirkungen an die Goldionen gebunden ist, ist als Erklärung für die breiten Signale im ¹H-NMR-Spektrum denkbar. Genauere NMR-spektroskopische Untersuchungen hierzu wurden nicht angestellt.

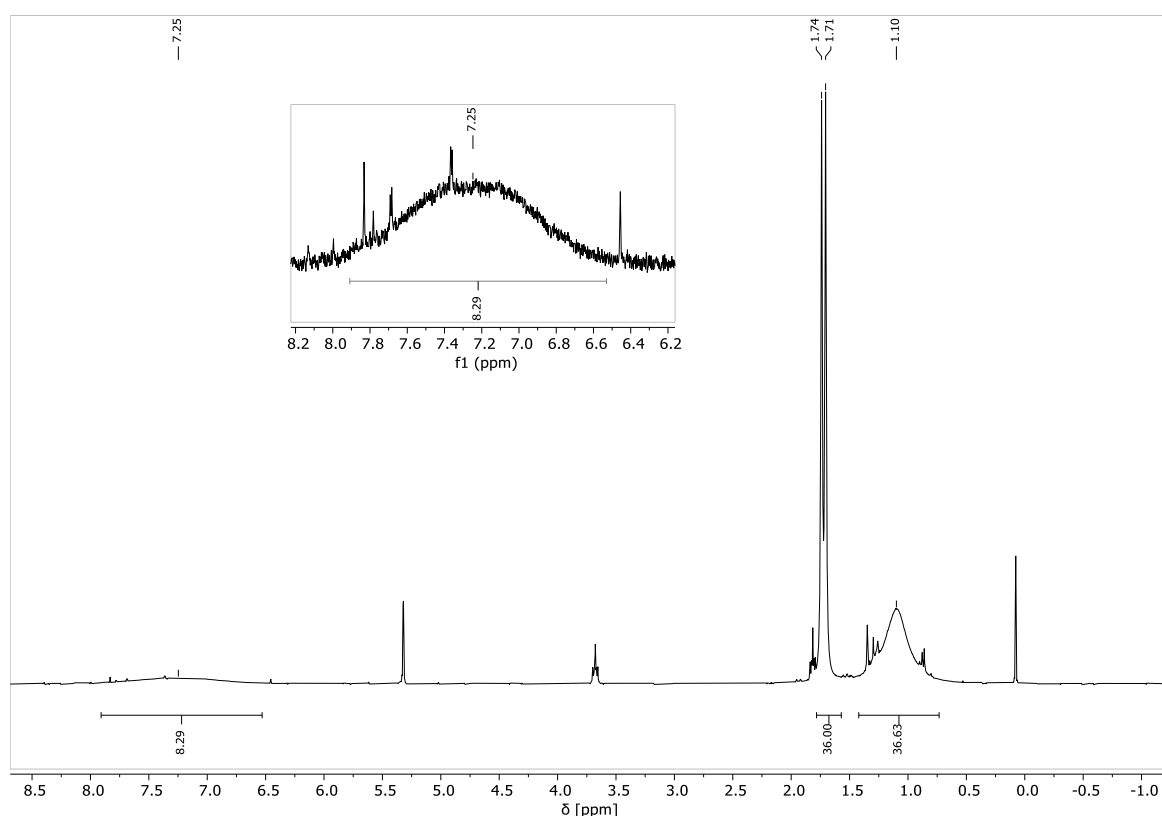


Abbildung 4-33: ¹H-NMR-Spektrum von **[(Me₃PAu)₄TlCl(MTC[4])]** gelöst in CD₂Cl₂.

4.9.4.1 Molekülstruktur von **[(Me₃PAu)₄TlCl(MTC[4])]**

Die Molekülstruktur von **[(Me₃PAu)₄TlCl(MTC[4])]** zeigt den Calixarenliganden in einer *pinched-cone*-Konformation (Abbildung 4-34). Ähnlich wie in **[(Ph₃PAu)₂H₂(MTC[4])]** und

$[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$ stehen zwei gegenüberliegende Arylringe fast parallel zueinander und zeigen mit den Thiolatgruppen eher leicht nach außen, während die anderen beiden Aryleinheiten fast orthogonal zueinander stehen (85.6°) und somit die Thiolatgruppen ins Komplexinnere zeigen. Alle Thiolatgruppen des Liganden koordinieren Gold(I)-Ionen, die wiederum alle je von zwei Thiolat-, einem Thioether- und einem Trimethylphosphinliganden wippenförmig koordiniert sind. Zwischen den vier Gold(I)-Ionen befindet sich ein Thallium(I)-Ion, welches über metallophile Thallium-Gold-Wechselwirkungen mit drei der Goldionen verbunden ist. Ein Chloridligand ist am Thalliumion koordiniert und zeigt vom Zentrum des Komplexes weg. Jede Thiolatgruppe weist eine kurze ($2.3257(15)$ – $2.3558(17)$ Å) und eine lange Bindung ($2.9427(15)$ – $3.0083(17)$ Å) zu zwei Goldatomen auf. Die Gold-Thioetherbindungen sind, genauso wie einige der Gold-Thiolatbindungen, außergewöhnlich lang ($2.9084(16)$ – $3.0772(15)$ Å). In Kapitel 4.9.5 werden die langen Gold-Schwefelbindungen näher erläutert.

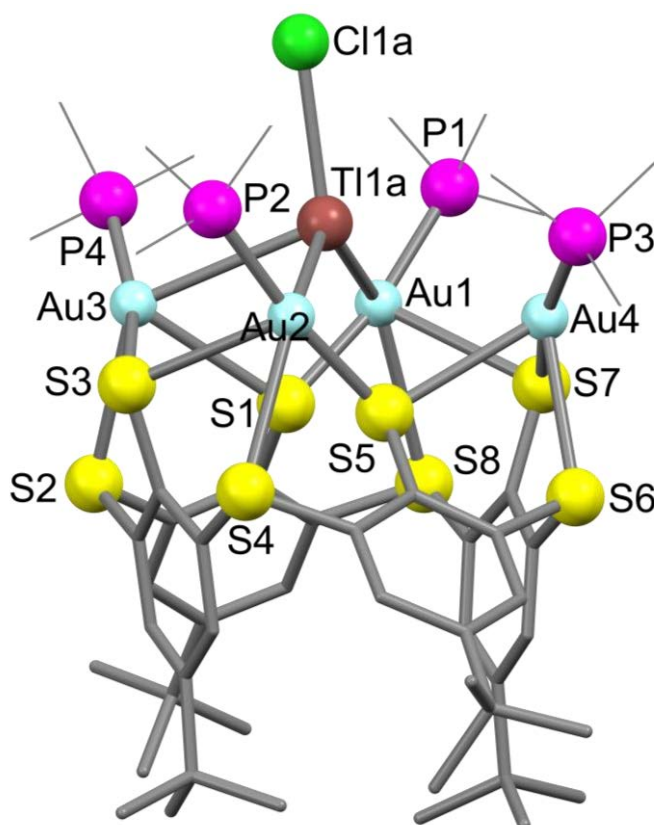


Abbildung 4-34: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TlCl}(\text{MTC}[4])]$. Die Fehlordnung des Thallium- und des Chloratoms wird in Abbildung 4-35 gezeigt. Zwei Moleküle Toluol, ein Molekül Dichlormethan sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: Au1–P1 2.2558(18), Au2–P2 2.2708(17), Au3–P4 2.2438(17), Au4–P3 2.2500(18), Au1–S1 2.3472(18), Au1–S8 3.0772(15), Au1–S7 2.9888(16), Au2–S5 2.3558(17), Au2–S4 2.9672(14), Au2–S3 2.9427(15), Au3–S3 2.3293(15), Au3–S2 2.9891(14), Au3–S1 3.0083(17), Au4–S7 2.3257(15), Au4–S6 2.9084(16), Au4–S5 3.0125(18), Au1–Tl1A 3.0884(12), Au2–Tl1A 2.9559(13), Au3–Tl1A 3.232(5), Au4...Tl1A 3.699(5), Au1–Tl1B 3.1133(16), Au2–Tl1B 2.9937(17), Au3...Tl1B 3.746(5), Au4–Tl1B 3.208(5), Tl1A–Cl1A 2.803(4), P1–Au1–S1 168.94(7), P2–Au2–S5 172.47(7), P4–Au3–S3 161.48(6), P3–Au4–S7 166.01(7), Au2–Tl1A–Au1 127.34(4), Au2–Tl1A–Au3 78.37(9), Au1–Tl1A–Au3 86.76(9), S1–Au1–Tl1A 72.78(7), S3–Au3–Tl1A 95.86(5), S5–Au2–Tl1A 77.27(7), S5–Au2–S3 96.63(6), S5–Au2–S4 75.33(5), Au3–S3–Au2 95.22(5).

Sowohl das Thalliumatom als auch der Chloridligand sind fehlgeordnet und Tl1a und Cl1a haben nur eine Besetzung von 72%. Die Fehlordnung ist in Abbildung 4-35 dargestellt. Die größten Unterschiede zwischen den Positionen der fehlgeordneten Thalliumionen finden sich in den Abständen zu Au3 und Au4 (~ 0.5 Å), während die Abstände zu Au1 und Au2 annähernd konstant bleiben (~ 0.04 Å). Die Diskussion der Bindungsabstände bezieht sich im Folgenden auf die Besetzung Tl1a wie in Abbildung 4-34 dargestellt.

Die metallophilen Bindungen zwischen den Gold(I)-Ionen und dem Thallium(I)-Ion (Tl1a) führen zu Au-Tl-Abständen von (Au1–Tl1a 3.0884(12), Au2–Tl1a 2.9559(13), Au3–Tl1a 3.232(5) Å). Der Abstand Au4···Tl1a (3.699(5) Å) ist länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Thallium und Gold (3.64 Å). Daher besteht hier offenbar keine Wechselwirkung. Die Abstände zu Au1 und Au2 sind kürzer als die Summe der Metallradien von Thallium und Gold (3.14 Å), dies lässt auf eine starke metallophile d^{10} - s^2 -Orbital-Wechselwirkung schließen. Die Tl1a-Au3-Bindung ist etwas länger als die Summe der Metallradien, aber kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Daher besteht hier vermutlich eine mittelstarke metallophile Bindung.^[56,82] Diese Beobachtung passt sehr gut zu der beobachteten Fehlordnung in der Molekülstruktur, denn Tl1b zeigt entsprechend keine Bindung zu Au3 und eine mittelstarke Bindung zu Au4, während die beiden starken Au-Tl-Bindungen zu Au1 und Au2 nahezu unverändert bleiben.

Die Koordination eines Tl^I -Ions durch drei Gold(I)-Einheiten ist bereits bekannt. So gelang es BURINI und Mitarbeitern bereits, Ketten und Sandwichkomplexe aus Thallium(I)-Ionen und dreikernigen Gold(I)-Metalloliganden herzustellen. Dabei wiesen die Gold-Thalliumbindungen ähnliche Bindungslängen auf wie die in $[(Me_3PAu)_4TlCl(MTC[4])]$.^[83]

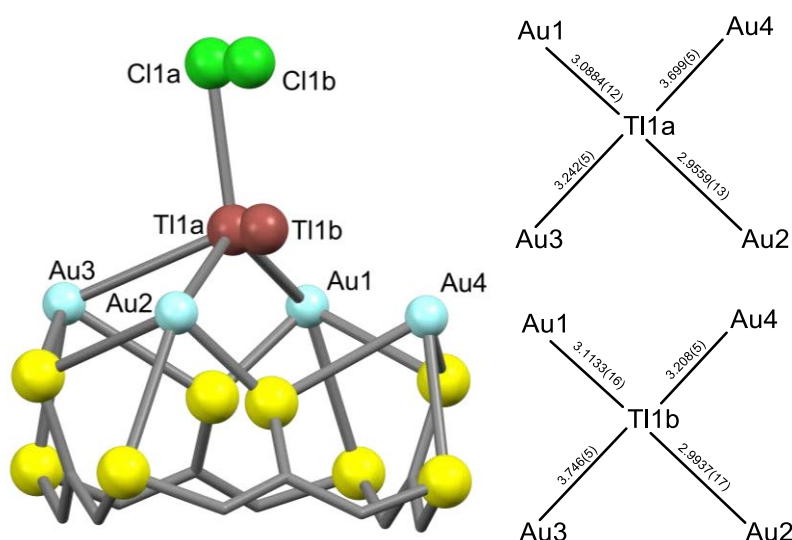


Abbildung 4-35: Links: Fehlordnung des Thallium- und des Chloratoms in $[(Me_3PAu)_4TlCl(MTC[4])]$. Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Trimethylphosphinliganden und große Teile des Calixarenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Rechts: Schema der Abstände der Goldionen zu den beiden fehlgeordneten Thalliumionen in $[(Me_3PAu)_4TlCl(MTC[4])]$.

4.9.5 Lange Gold-Schwefel-Bindungen

In den Strukturen von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{ptbt})]$, $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$, $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$ und $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TICl}(\text{MTC}[4])]$ bestehen Kontakte zwischen Goldionen und Thioethergruppen (Kap. 4.3.2.1, 4.9.2.1, 4.9.3.1, 4.9.4.1). Diese sind jeweils Teil einer verzerrt T-förmigen Koordinationsgeometrie bzw. im Falle von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TICl}(\text{MTC}[4])]$ Teil einer wippenförmigen Koordinationsgeometrie.

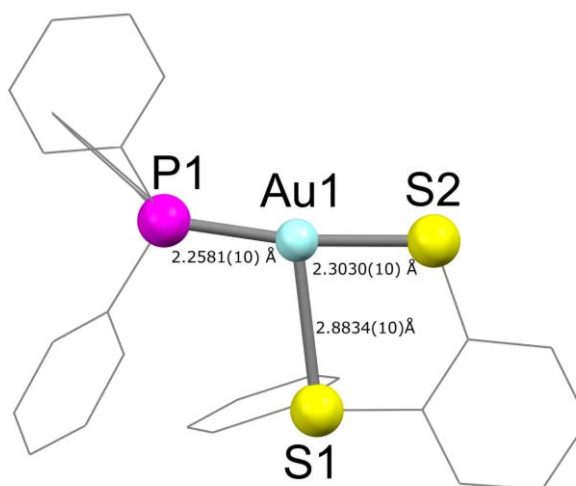


Abbildung 4-36: Darstellung des T-förmigen Bindungsmotivs am Beispiel von $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{ptbt})]$ (Kap. 4.3.1). Bindungswinkel $[\text{°}]$: P1–Au1–S2 170.07(4), P1–Au1–S1 104.92(3), S2–Au1–S1 82.83(3).

Die Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 2.9 und 3.0 Å. Damit sind sie signifikant länger als z.B. die Bindung in Me_2SAuCl (Au–S 2.271(2) Å).^[84] T-förmige Motive mit langen (>2.8 Å) Gold-Schwefelbindungen sind in der Literatur hauptsächlich in Verbindungen zu finden, in denen zwei Schwefeldonoren zu einem starren Chelatligand verbunden sind, wie es auch in den Ligandvorläufern $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ und $\text{H}(\text{ptbt})$ der Fall ist. In den meisten Strukturen, die dieses Motiv enthalten, ist die Donorfunktion, die den größeren Abstand aufweist, eine Thioketoneinheit.^[85] Koordinative Bindungen zwischen Gold(I)-Ionen und Schwefeldonoren mit Bindungslängen von >2.8 Å ist selten, aber nicht unbekannt.^[86] Einen Anhaltspunkt dafür, wie schwach die koordinative Bindung des Thioethers in diesem Koordinationsmotiv ist, findet sich in der Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$ (Kap. 4.9.3.1). Bedingt durch die Geometrie des Calixarenliganden hat eines der Au^{I} -Ionen die Wahl zwischen einer Thioether-Koordination oder einer aurophilen Wechselwirkung, und offensichtlich liefert letztere die energetisch günstigere Struktur.

Neben den langen Gold(I)-Thioetherbindungen, die in allen oben genannten Goldkomplexen vorkommen, weist die Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TICl}(\text{MTC}[4])]$ zusätzlich einige sehr lange Gold(I)-Thiolatbindungen auf (Kap. 4.9.4.1). Jede Thiolatgruppe koordiniert ein Goldion mit

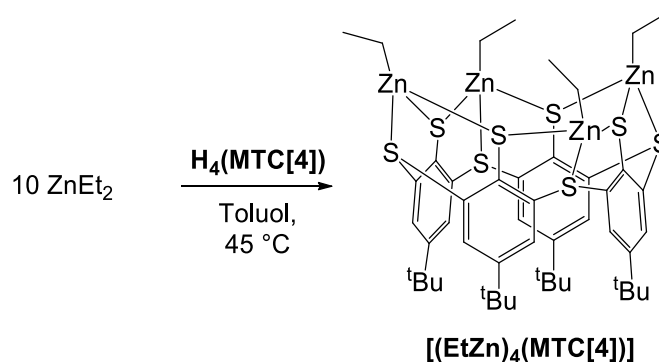
einer kurzen Bindung (2.3257(15)–2.3558(17) Å) sowie ein weiteres in einem deutlich größeren Abstand (2.9084(16)–3.0772(15) Å). Aufgrund dieser zusätzlichen Bindung, ist es möglich, diese Koordination der Goldionen als wippenförmig zu bezeichnen. Ein ähnliches Bindungsmuster wurde bereits von der Gruppe um FACKLER beobachtet.^[87]

T-förmige Gold(I)-Koordinationssphären werden an einigen Stellen in der Literatur auch als linear bezeichnet, da der P-Au-S-Bindungswinkel nur wenig von 180° abweicht.^[86] Darüber, ob die langen Gold-Schwefelbindungen als Bindungen oder Wechselwirkungen bezeichnet werden sollten, besteht in der Literatur kein Konsens. Ob diese in Molekülstrukturen und Strukturformeln als gestrichelte Linien oder Linien gezeichnet werden sollten, ist ebenfalls von Publikation zu Publikation verschieden. In dieser Arbeit werden alle Kontakte (inkl. Metall-Metall-Wechselwirkungen) durch Linien dargestellt, da durch gestrichelte Linien die räumliche Struktur der Strukturformeln und Molekülstrukturen verloren geht.

4.10 Zinkkomplexe des H₄(MTC[4])

In der Natur kommt Zink in einigen Enzymen in einer schwefelreichen Umgebung vor. Ein Beispiel ist δ -Aminolävulinsäure-Dehydratase. Das Enzym katalysiert die Dimerisierung von δ -Aminolävulinsäure zu Porphobilinogen. Es ist in allen Organismen vorhanden, die Tetrapyrrole wie Häm oder Chlorophylle synthetisieren.^[60] Des weiteren ist Zink für die Sekundärstruktur einiger Proteine mit sogenannten Zinkfinger-Domänen verantwortlich. In diesen Domänen koordiniert eine Proteinkette ein Zink(II)-Ion mit (unter anderem) zwei bis sechs Cysteinresten und legt sich dabei wie eine Schleife um das Ion.

Aufgrund dieser vielfältigen Funktionen in biologischen Systemen, ist es von großem Interesse mehrkernige Zinkkomplexe mit schwefelreicher Koordinationssphäre zu untersuchen. Diethylzink schien für die Synthese von Zinkkomplexen mit **H₄(MTC[4])** als Ligandvorläufer ideal. Es ist gut dosierbar und hinterlässt nach der Deprotonierung von Thiolen nur Ethan welches im Vakuum entfernt werden kann. Falls Ethylgruppen an den Zinkionen verbleiben sollten, sind diese reaktiv und bieten viel Potenzial für Modifikationen wie z.B. die Synthese von Zink-Hydroxy/Alkoxygruppen. LOVE und Mitarbeiter zeigten bereits, dass vierkernige Hydroxy-Zinkkomplexe in der Lage sind CO₂ Als ZnCO₃ abzuscheiden.^[88]

4.10.1 $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ Schema 4-19: Synthese von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$.

Um einen vierkernigen Zink(II)-Komplex mit $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Ligand zu erzeugen, wurde langsam eine Lösung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ in Toluol zu einer Diethylzink-Lösung zugegeben. Dadurch war gewährleistet, dass immer ein Überschuss von Diethylzink in der Reaktionslösung vorhanden war und so die Bildung des Dimers $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ unterbunden wurde (Kap. 4.10.2). Zusätzlich wurde die Reaktionslösung erwärmt, damit eine schnellere Reaktion zu $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ gewährleistet war. Das ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ (Abbildung 4-37) zeigt zwei Signale für die aromatischen Protonen des $(\text{MTC}[4])^{4-}$ -Liganden als breite Singulets bei 7.90 und 7.01 ppm. Außerdem sind bei 1.36 und 0.88 ppm die Signale der *tert*-Butylgruppen zu sehen. Die Ethyl-Zinkgruppen erzeugen ein Quartett-Signal bei 0.49 und ein Triplett-Signal bei 1.27 ppm.

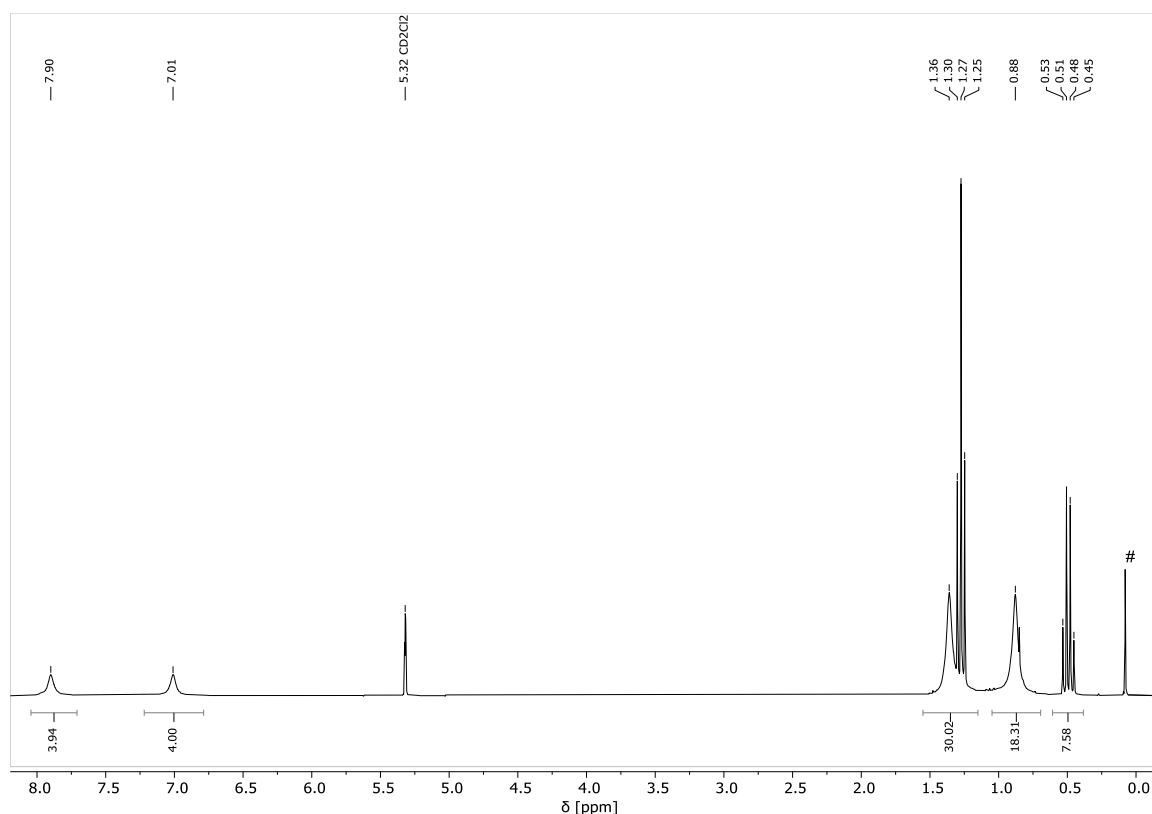


Abbildung 4-37: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ gelöst in CD_2Cl_2 . Die Signale zwischen 1.36 und 1.25 ppm sind gemeinsam integriert, da sie überlappen.

In Lösung wandelte sich $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ langsam in $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ um, wie NMR-spektroskopisch (Abbildung 4-41) sowie im Zuge von Kristallisationsversuchen mit $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ beobachtet wurde (Kap. 4.10.3).

4.10.1.1 Molekülstruktur von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$

Die Molekülstruktur von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ (Abbildung 4-38) zeigt vier Zink(II)-Ionen die von jeweils zwei Thiolat- und einer Thioethergruppe des Calixarenliganden gebunden werden. Je eine Ethylgruppe komplettiert die tetraedrische Koordinationssphäre der Zinkionen. Der Calixarenligand liegt in einer *pinched-cone*-Konformation vor. Dabei bleiben zwei der gegenüberliegenden Arylgruppen nahezu parallel angeordnet, während die anderen beiden sich stark neigen, so dass die Thiolatdonoren in das Innere des Calixarenliganden zeigen.

Im Vergleich mit der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ zeigt sich, dass die Verzerrung der *cone*-Konformation in Richtung *pinched-cone* in $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ stärker ist. Abzulesen ist dies am Abstand der in den Ring gekippten Thiolateinheiten: Dieser beträgt $3.3849(15) \text{ \AA}$ in $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ und $4.1396(7) \text{ \AA}$ in $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$. Außerdem ist der Winkel zwischen den gekippten Arylringen in $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ mit 88.80° nahezu orthogonal, während die Ringe in $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ lediglich einen Winkel von 66.44° zueinander aufweisen. Der Ionenradius von Zink(II)- und Kupfer(I)-Ionen in tetraedrischer Koordination ist identisch (im

Kristall: 74 pm, effektiver Ionenradius: 60 pm).^[89] Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Komplexen ist der Größenunterschied der Triphenylphosphinliganden im Vergleich mit den Ethylsubstituenten. Vermutlich wird die *pinched-cone*-Konformation von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ durch die großen Triphenylphosphinliganden destabilisiert und der Komplex liegt daher etwas näher an der *cone*-Konformation als $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$. Dies würde auch erklären wieso das ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ nur jeweils ein Signal für die aromatischen Protonen und die *tert*-Butylprotonen zeigt, während z.B. das ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ jeweils zwei Signale zeigt. Entweder $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ liegt in Lösung so nahe an der *cone*-Konformation, dass die Signale keine Aufspaltung erfahren, oder der Komplex fluktuiert sehr schnell zwischen *pinched-cone*-Konformationen hin und her (Kap. 4.7.1).

Während der Kupfer(I)- und der Zink(II)-Komplex die Extrema darstellen, nimmt der Komplex $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$ (Kap. 4.8.1.3), sowohl hinsichtlich des Thiolat-Thiolat-Abstandes (3.561 Å), als auch in Bezug auf den Winkel der gekippten Einheiten (79.55°), eine Mittelposition ein. Ein Grund dafür ist sicher der größere Ionenradius der Silber(I)-Ionen (im Kristall: 114 pm, effektiver Ionenradius: 100 pm) im Vergleich zu Kupfer(I)-Ionen. Eine ebenfalls wichtige Rolle spielt das Bestreben von Ag^{I} nach einer trigonal pyramidalen Koordination, welche in $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$ für Ag2, Ag3 und Ag4 nahezu erreicht wird. Durch diese Koordinationsgeometrie kommen sich die Triphenylphosphinliganden nicht so nahe.

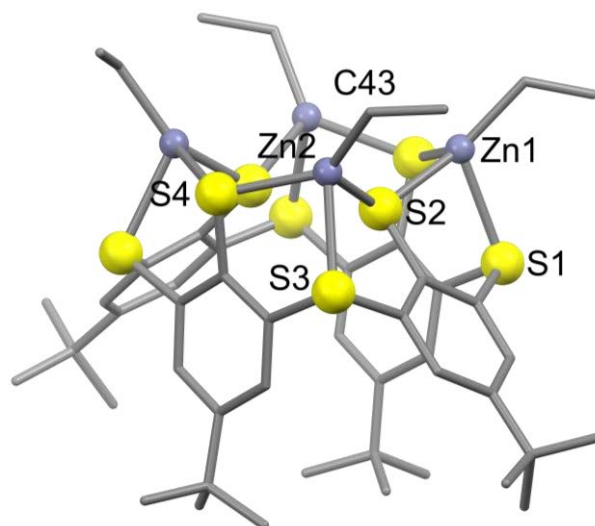
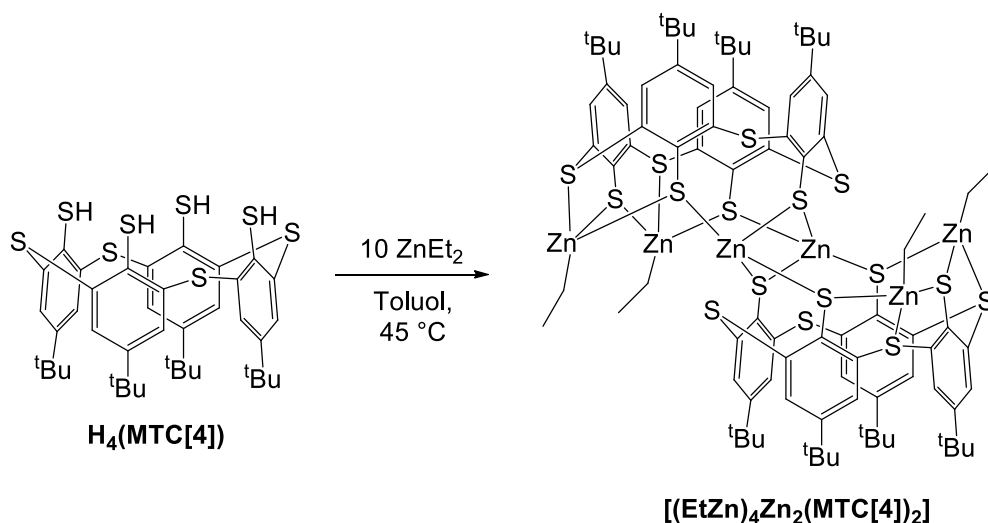


Abbildung 4-38: Molekülstruktur von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$. Wasserstoffatome sowie ein Molekül Toluol und ein weiteres Molekül des Komplexes sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Zn2–C43 1.963(4), Zn2–S3 2.5180(11), Zn2–S4 2.3682(11), Zn2–S2 2.4239(11), Zn1–S1 2.5422(11), Zn1–S2 2.3830(11), S2–S6 3.3849(15), S4–S8 6.4239(18); S2–Zn2–S3 81.85(4), S4–Zn2–S2 100.16(4), S4–Zn2–S3 85.05(4), Zn1–S2–Zn2 125.49(4).

4.10.2 $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ Schema 4-20: Synthese von $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$.

Nachdem Kristalle von $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ aus Lösungen von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ gezüchtet und vermessen worden waren. Wurde der Versuch unternommen die $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ in einer gezielten Synthese herzustellen. Dazu wurde zunächst ZnEt_2 zu einer Lösung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ in Toluol getropft, so dass immer ein Überschuss an Ligandvorläufer vorhanden war. Innerhalb von 3 h bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abgetrennt und im Vakuum getrocknet wurde. $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ war in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Lediglich in THF löste sich die Verbindung geringfügig, so dass mit $\text{THF-}d_8$ als Lösungsmittel die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums möglich war. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigten die Signale der 16 aromatischen Protonen eine Aufspaltung in ein Signal bei 8.03 ppm mit einem Integral von acht Protonen sowie vier Signale bei 7.30, 7.13, 7.09 und 6.47 ppm mit einem Integral von jeweils zwei Protonen (Abbildung 4-39). Die Signale der 72 *tert*-Butylprotonen zeigten eine Aufspaltung in drei Signale mit einem Integral von je 18 Protonen bei 1.43, 1.40 und 0.92 ppm sowie zwei Signale mit einem Integral von neun Protonen bei 1.06 und 0.79 ppm. Die Ethylgruppen verursachen ein Triplett bei 1.22 und ein breites Singulett bei 0.51 ppm. Eine genauere Zuordnung der Signale ist nicht möglich. Aufgrund der hohen Symmetrie des molekularen Modells (Kap. 4.10.2.1) wäre eine Aufspaltung in weniger Signale zu erwarten gewesen.

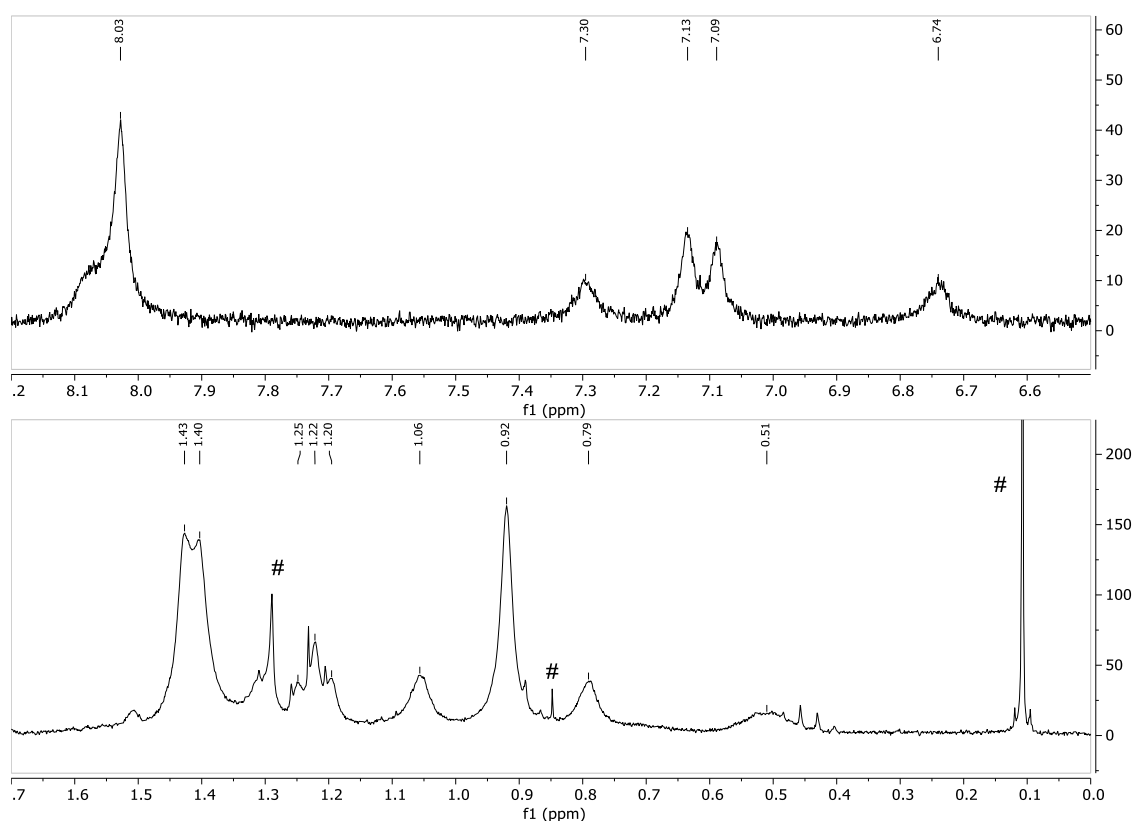


Abbildung 4-39: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ gelöst in $\text{THF-}d_8$. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Probe sind lediglich die wichtigen Ausschnitte dargestellt. #: Schliff fett.

4.10.2.1 Molekülmodell von $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$

Die Kristallstruktur von $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ konnte nicht vollständig modelliert werden, unter anderem da fehlgeordnete *tert*-Butylgruppen auf einer speziellen Lage verfeinert werden mussten. Die Molekülstruktur kann daher nur als Modell für die Konnektivität des Komplexes dienen (Abbildung 4-40). Zwei $(\text{MTC}[4])^{4-}$ Liganden koordinieren jeweils in einer *pinched-cone*-Konformation insgesamt sechs Zink(II)-Ionen. Zwei dieser Zinkionen verknüpfen die Calixarenringe durch eine Koordination von je zwei Thiolatgruppen aus je einem Ring und nehmen dabei eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie ein. Die restlichen vier Zinkionen werden durch je zwei Thiolat- und eine Thioethergruppe an die Calixarenringe gebunden. Außerdem ist noch je eine Ethylgruppe an diesen nichtverbrückenden Zinkionen gebunden, was zu einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie führt.

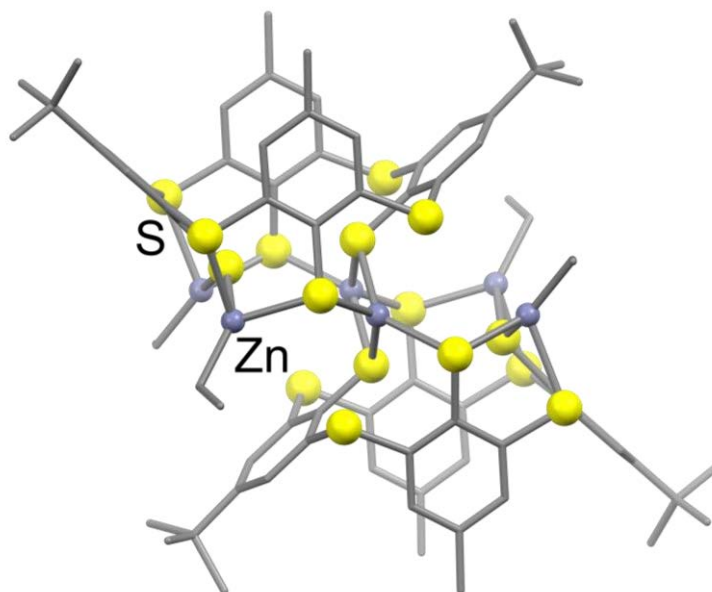


Abbildung 4-40: Modell der Molekülstruktur von $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[\text{4}])_2]$. Einige der *tert*-Butylgruppen sind nicht dargestellt, da sie nicht modelliert werden konnten. Einige der Ethylgruppen sind nur unvollständig zu sehen, was auf ihre Ausrichtung entlang der Sichtachse zurückzuführen ist. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Zellparameter: Monoklin, $I2/m$, $a = 18.019(4) \text{ \AA}$, $b = 14.6791(18) \text{ \AA}$, $c = 19.555(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.176(14)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5142.3(14)$.

4.10.3 Die Umwandlung von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[\text{4}])]$ zu $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[\text{4}])_2]$

Nachdem aus einer Lösung von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[\text{4}])]$ Kristalle von $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[\text{4}])_2]$ gezüchtet worden waren, wurden ein NMR-Experimente durchgeführt um die Umwandlung zu $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[\text{4}])_2]$ zu beobachten. $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[\text{4}])]$ wurde in $\text{THF-}d_8$ gelöst und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Danach wurden in verschiedenen Zeitabständen weitere Spektren aufgenommen, anhand derer die Umwandlung von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[\text{4}])]$ in $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[\text{4}])_2]$ offensichtlich wurde. Es war zu beobachten, dass bereits nach 2 h die Intensität der Signale von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[\text{4}])]$ abnahm und nach 2 d waren die Signale von $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[\text{4}])_2]$ auszumachen (Abbildung 4-41). Es wurden keine Experimente durchgeführt, um Informationen über den genauen Mechanismus der Umwandlung zu gewinnen.

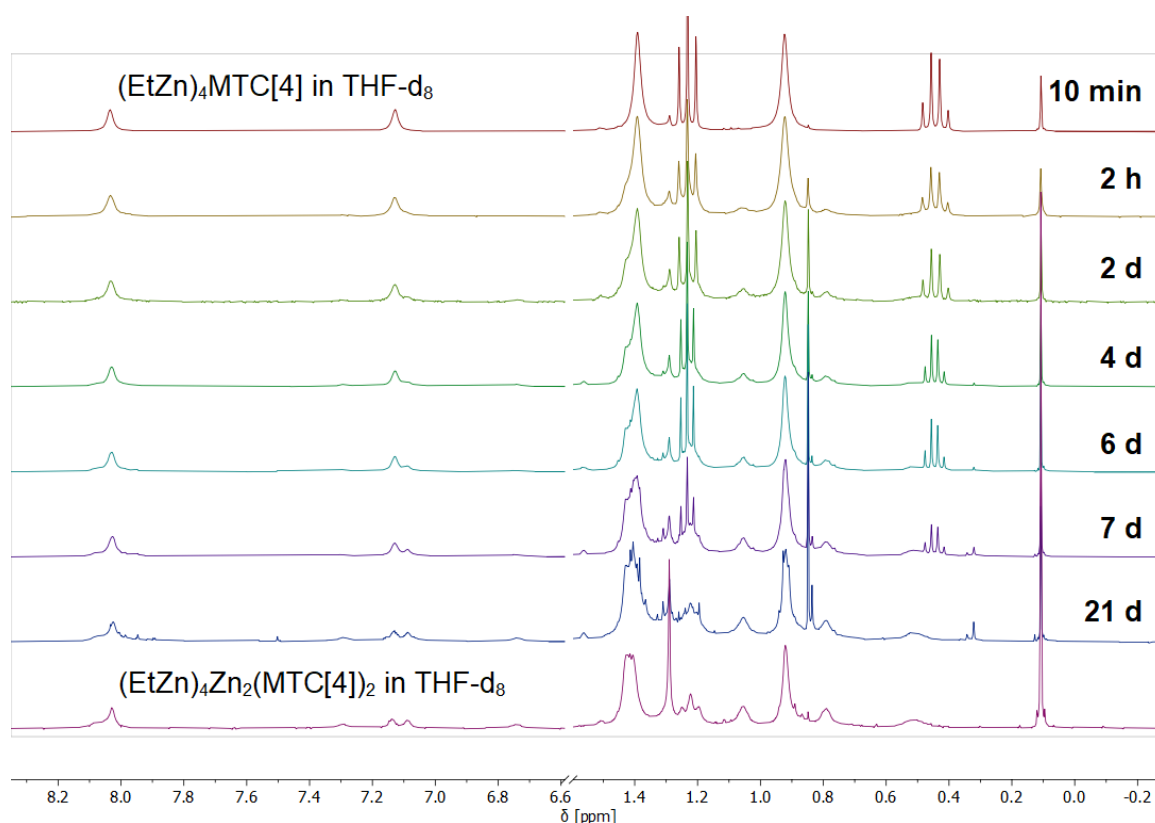


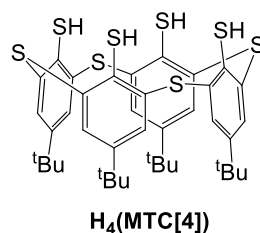
Abbildung 4-41: Umwandlung von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ in $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ in THF-d_8 . Die Reaktion wurde im Young-NMR-Rohr über 21 Tage mit ^1H -NMR-Spektren verfolgt.

4.10.4 Umsetzung von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ mit OH-aciden Verbindungen

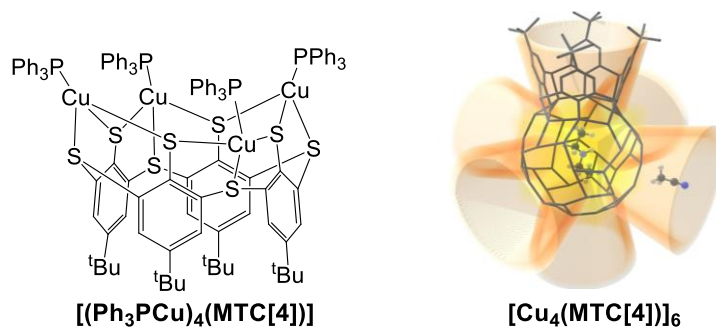
In Umsetzungen von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ mit OH-aciden Verbindungen wie Methanol, Wasser und 4-Methoxyphenol wurde versucht, die Ethylgruppen des Komplexes durch Alkoholat- bzw. Hydroxidliganden zu ersetzen. Dies ist nicht gelungen. Vermutlich wurde die Umwandlung von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ zu $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ durch die Entfernung der Ethylgruppen beschleunigt. Oft entstand bei den Umsetzungen ein unlöslicher Niederschlag. Um eine genaue Aussage darüber treffen zu können, wären mehr Experimente nötig.

5 Fazit

Ziel der Arbeit war es, das Koordinationsverhalten von *p*-tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren (**H₄(MTC[4])**) gegenüber d¹⁰-Metallionen auszuloten. Die weichen Thiolat/Thioether-Koordinationsstellen des Liganden sollten genutzt werden, um mehrere weiche Metallionen in einer schwefelreichen *exo*-Koordinationsumgebung zu platzieren. Da manche Metallionen durch Thiolgruppen reduziert werden, war dabei auch der Einsatz von Phosphinen als Coliganden geplant, durch die die Ausbildung von Produktgemischen verhindert werden sollte.

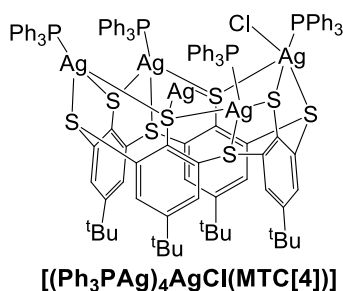


Der Kupferkomplex **[(Ph₃PCu)₄(MTC[4])]** konnte durch den Einsatz von Triphenylphosphinliganden synthetisiert werden. Die Kupfer(I)-Ionen befinden sich dabei jeweils in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre bestehend aus Thiolat-, Thioether- und Phosphindonoren. Die Phosphinliganden koordinieren die **[Cu₄(MTC[4])]**-Einheit und halten sie in ihrer monomeren Form. Fehlen sie, kommt es zur Aggregation, wie durch die Isolierung des Hexamers **[Cu₄(MTC[4])]₆** bestätigt wurde.

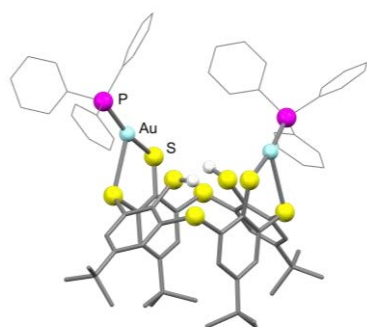


Dieses zeigt eine einzigartige, supramolekulare, hohle Cu₂₄S₄₈-Käfigstruktur, in der im Gegensatz zu den meisten anderen Koordinationskäfigen, die mit Hilfe von Thiacalixarenliganden aufgebaut wurden, keine organischen Hilfsliganden enthalten sind. Das Hexamer wird stattdessen durch Cu₂S₂-Motive verknüpft, die extrem kurze Cu···Cu-Abstände aufweisen. Durch NMR-Experimente wurde nachgewiesen, dass sich ein Molekül Et₂NH im zentralen Hohlraum des Käfigs befindet. Temperaturabhängige NMR-Experimente zeigen, dass die Hohlräume der Calixarenkelche von **[Cu₄(MTC[4])]₆** in Lösung Acetonitril und Methan aufnehmen können. Außerdem wurden cyclovoltammetrische Messungen an **[Cu₄(MTC[4])]₆** vorgenommen, die zeigen, dass der Komplex mindestens drei reversible Oxidationsereignisse eingeht.

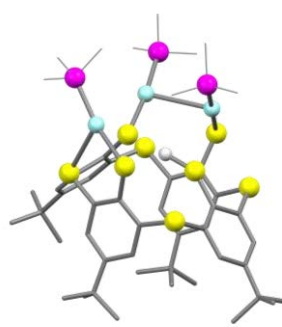
In Experimenten mit Silber(I)-Ionen wurden die Molekülstrukturen der Silberkomplexe $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{AgH}(\text{MTC}[4])]$, $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]$ bestimmt. Die Komplexe konnten jedoch nicht vollständig charakterisiert werden, da es nicht gelang, gezielte Syntheserouten zu erarbeiten. Die Komplexe zeigen jedoch, dass $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ gegenüber Silber- und Kupferionen ein ähnliches Koordinationsverhalten aufweist. Daraus ergibt sich, dass mit einem geeigneten Silber(I)-Vorläufer potenziell eine supramolekulare Struktur analog zu $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]$ aufgebaut werden könnte. Darüber hinaus zeigt die zusätzliche Koordination eines Ag^{I} -Ions in der Mitte des Calixarenrings (z.B. in $[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]$), dass z.B. auch $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ eventuell als Ligand für weitere Metallionen dienen kann.



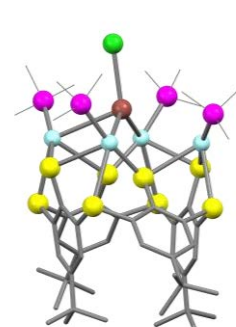
Während Kupfer(I)-Ionen unabhängig von der Anzahl der eingesetzte Äquivalente an Metallvorläufer immer zu vierkernigen $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]$ -Einheiten führen, war es bei Gold(I)-Ionen möglich, zu steuern, wie viele Metallionen ein einzelnes Molekül $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ koordiniert. So führte die Verwendung von PPh_3 als Hilfsligand selektiv zur Ausbildung des zweikernigen Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$, der durch die Anwesenheit zweier gegenüberliegender SH-Gruppen die Möglichkeit zur Synthese heterometallischer Verbindungen bietet. Durch die Verwendung der sterisch weniger anspruchsvollen PMe_3 -Hilfsliganden gelang die Synthese der entsprechenden drei- bzw. vierkernigen Komplexe $[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$ und $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TiCl}(\text{MTC}[4])]$.



$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]$



$[(\text{Me}_3\text{PAu})_3\text{H}(\text{MTC}[4])]$



$[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TiCl}(\text{MTC}[4])]$

In allen Verbindungen weisen die gebundenen Au^{I} -Zentren, die für gewöhnlich eine lineare Koordinationsgeometrie bevorzugen, eine T-förmige bzw. wippenförmige

Koordinationsumgebung mit teilweise bemerkenswert langen Au-S-Bindungen auf. Der vierkernige Komplex $[(\text{Me}_3\text{PAu})_4\text{TlCl}(\text{MTC}[4])]$ wird zusätzlich von metallophilen Au-Tl-Bindungen zusammengehalten, die in Lösung vermutlich einer Fluktuation unterliegen.

Die Umsetzung von $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ mit Diethylzink führte zur Metallierung aller Thiolfunktionen und somit zum Komplex $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$. Dieser neigt in Lösung zur langsamen Umwandlung in die unlösliche Verbindung $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$. Versuche, die Ethylgruppen von $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$ z.B. gegen Alkoholate auszutauschen zeigten, dass diese Reaktionen die Umwandlung in $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$ stark beschleunigen.

Insgesamt ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, eine Vielzahl von d^{10} -Metallkomplexen mit $\text{H}_x(\text{MTC}[4])^{(4-x)-}$ -Liganden zu synthetisieren und charakterisieren, anhand derer neue Koordinationsmuster dieser Liganden aufgeklärt wurden. Besonders hervorzuheben ist die supramolekulare Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$, deren außergewöhnliche, käfigartige Struktur zu interessanten Eigenschaften führte, die umfassend untersucht wurden. Auch die hergestellten Silber- und Goldkomplexe zeigten großes Potenzial für die Synthese heterometallischer Komplexe und supramolekularer Verbindungen, die der Fokus zukünftiger Arbeiten sein könnten.

6 Experimentalteil

6.1 Allgemeines

Falls nicht anders angegeben, wurden alle Versuche mit hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Verbindungen in ausgeheizten Glasapparaturen unter Verwendung von Standardfeinvakuumbedingungen (ca. 10^{-3} mbar) und Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas kamen Stickstoff oder Argon zum Einsatz. Außerdem wurden MBRAUN und GS Gloveboxen verwendet, deren O_2 und H_2O Konzentrationen unterhalb von 1 ppm gehalten wurden.

Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen SIGMA-ALDRICH, ABCR und ACROS bezogen. Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, aus einem MBRAUN Lösungsmitteltrocknungssystem entnommen und nochmals über aktiviertem Molekularsieb getrocknet und entgast bevor sie eingesetzt wurden. THF wurde in einem MBRAUN Lösungsmitteltrocknungssystem vorgetrocknet, danach über SOLVONA (Natrium auf Trägermaterial) getrocknet, destilliert und 40 min durch Einleitung von Argon entgast. Diphenylether wurde 12 h über $CaCl_2$ vorgetrocknet und danach 2 d über 4 Å Molekularsieb feingetrocknet. Zum Entgasen wurden 40 min Argon durch den Diphenylether geleitet.

6.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie:

Hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Proben wurden in einer Glovebox in getrockneten, entgasten deuterierten Lösungsmitteln gelöst und in NMR-Rohre mit Young-Verschluss gefüllt. Alle Spektren wurden bei 300 K gemessen. Die Kernresonanzexperimente wurden an folgenden BRUKER Geräten durchgeführt: AVANCE DPX 300 MHz, AVANCE II 300 MHz, AVANCE 400 MHz, AVANCE III 500 MHz, AVANCE 600 MHz. Die Messung der Kerne ^{13}C , ^{31}P erfolgte 1H -breitbandentkoppelt. Die chemische Verschiebung δ wird relativ zu Tetramethylsilan (1H und ^{13}C) und Phosphorsäure (85%) (^{31}P) in ppm angegeben. Die chemischen Verschiebungen der Skalen wurden an den Restsignalen der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel referenziert.^[90] Für temperaturabhängige Spektren einer Mischung aus Toluol- d_8 und C_6D_6 wurde die Skala auf das Restsignal des $C_6D_5CD_2H$ aus Toluol- d_8 referenziert, da dieses Signal in beiden Lösungsmitteln dieselbe chemische Verschiebung hat ($\delta = 2.11$ ppm). Die Multiplizität wird durch folgende Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, b = breites Signal.

DOSY-NMR-Spektroskopie:

Die Proben wurden vorbereitet, indem die Substanz in C_6D_6 gelöst wurde (4 mmol/L). Die DOSY-NMR-Spektren wurden auf einem BRUKER AVANCE 600 MHz aufgenommen. Dabei wurde ein 5 mm z-Gradienten Probenkopf genutzt, welcher Feldgradienten von bis zu $53.5 \text{ G}\cdot\text{cm}^{-1}$ zulässt. Während der Messung wurde die Temperatur der Probe nicht reguliert, da dies zu starker Konvektion in der Probe führte. Die Probentemperatur wurde daher durch die Raumtemperatur bei ca. 293.4 K festgelegt. Die Probe wurde nicht gedreht. Eine Puls-Gradienten stimulierte Echo-Sequenz mit bipolarem Gradienten (ledbpgp2s) wurde für die Diffusionsexperimente verwendet. Die Spektren wurden mit TOPSPIN 3.6 ausgewertet. Die Sequenz-Verzögerungen waren: $\Delta = 100 \text{ ms}$ (Diffusionsverzögerung), $\tau = 1.2 \text{ ms}$ (nach Gradienten-Erhohlungsverzögerung), $T_e = 3 \text{ ms}$ (LED-Erholungsverzögerung). Für jedes Datenset wurden 8192 Datenpunkte in 16 Experimenten gesammelt. Die Gradientenstärke wurde dabei exponentiell erhöht von 1.0 auf $47.5 \text{ G}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Gradientendauer $\delta/2$ wurde so eingestellt, dass bei $47.5 \text{ G}\cdot\text{cm}^{-1}$ fast kein Signal mehr zu erkennen war (Intensität unter 10%). Die $\delta/2$ Verzögerung wurde für $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])_6]$ auf 1100 ms und für $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[4])]$ auf 1350 ms eingestellt. 5 s Recycle Verzögerungen wurden zwischen allen Scans der verwendeten Daten benutzt. Die Anzahl der Scans war mindestens acht, wurde jedoch auf die Probe angepasst. Die Achsen von allen Datensets wurden mit einer Sine-bell verarbeitet und eine Fourier Transformation wurde angewendet um 16384 Datenpunkte zu erhalten. Eine spline Grundlinienkorrektur wurde angewendet. Alle Spektren wurden nach der BRUKER DOSY Anleitung verarbeitet.

Infrarotspektroskopie:

Alle ATR-IR-Spektren wurden als Feststoff unter Argon Atmosphäre auf einem BRUKER ALPHA Spektrometer gemessen. Dabei wurde eine ATR-Messeinheit aus Diamant verwendet. Die Lage der Absorptionsbanden wird in $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ angegeben. Die Form und Intensität der Absorptionsbanden wird durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vw = very weak, w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, b = broad, sh = shoulder.

Elementaranalyse:

Die Proben für Elementaranalysen wurden in der Glovebox eingewogen (ca. 1 mg) und in Silbertiegeln luftdicht versiegelt. Die durch Verbrennungsanalyse durchgeführten Elementaranalysen wurden in einem HEKA EURO 3000 Instrument durchgeführt. Die Angabe erfolgt in Gewichtsprozent.

Cyclovoltammetrie:

Die elektrochemischen Messungen wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox mit einem PALMSENS EMSTAT BLUE Potenziostaten durchgeführt. Dieser wurde durch einen PC gesteuert. Das drei-Elektroden-Setup bestand aus einer Glaskohlenstoffelektrode (7.0 mm^2) als

Arbeitselektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einem Silberdraht als pseudo-referenz Elektrode. Die mittleren Spitzenpotenziale^[75] wurden intern mit dem $\text{CoCp}_2/\text{CoCp}_2^+$ Redoxpaar referenziert, welches in einem Referenzscan vermessen wurde, nachdem Cobaltocen hinzugefügt worden war. Anschließend wurden in einem getrennten Scan im gleichen Lösungsmittel die $\text{CoCp}_2/\text{CoCp}_2^+$ und $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ Redoxpaare Ferrocen und Cobaltocen referenziert und die mittleren Spitzenpotenziale der Probenmessung so indirekt mit $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ referenziert.

6.3 Edukte

6.3.1 Metallvorläufer

$[\text{CuNEt}_2]_4$ ^[75], $[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_2]$ ^[91], Ph_3PAgCl ^[92], Ph_3PCuCl ^[92] wurden nach Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

6.3.2 Synthese: *p*-tert-Butyltetraathiacalix[4]aren ($\text{H}_4(\text{TC}[4])$)^[17]

tert-Butylphenol (129.0 g, 0.859 mol, 8 Äq.), Schwefel (28.0 g, 0.109 mol, 1 Äq.) und Natriumhydroxid (17.8 g, 0.445 mol, 4 Äq.) wurden gemörsert und in einen 1 L Dreihalskolben (3xNS 29) gegeben. Ein 5 cm langer, ovaler Rührfisch wurde hinzugefügt. Der Kolben wurde evakuiert und mit Argon befüllt. Ein Rückflusskühler mit einem Überdruckventil/Rückschlagventil wurde aufgesetzt. Ein Blasenähler mit Öl ist nicht ausreichend, da aufgrund der hohen Temperaturen Druckschwankungen entstehen können. An das Überdruckventil wurden zwei Waschflaschen, gefüllt mit Natriumhydroxidlösung, angeschlossen. 250 mL getrockneter und entgaster Diphenylether wurden mit einer Kanüle hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde im Ölbad innerhalb von 3 h langsam auf 160 °C erwärmt und anschließend für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Währenddessen wurde jede halbe Stunde für 5 min Argon durch das Reaktionsgefäß geleitet, um Wasser und Schwefelwasserstoff aus dem Reaktionsbehältnis zu verdrängen. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde die Reaktion im Metallbad auf 80 °C erwärmt, Schwefel (28.0 g, 0.109 mol, 1 Äq.) wurde hinzugefügt und die Reaktion innerhalb von 5 h langsam auf 230 °C geheizt. Die Reaktion wurde 3 h bei 230 °C gerührt. Die Metallbadtemperatur betrug 235 bis 240 °C. Währenddessen wurden weiter regelmäßig Wasser und Schwefelwasserstoff ausgetrieben. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und über Nacht unter Schutzgas verwahrt. Die Reaktionslösung bestand aus gelbem Feststoff in rötlich brauner Lösung. Es wurden ca. 400 mL Chloroform und 222 mL Schwefelsäure (4 M) zur Reaktionslösung hinzugefügt und im Scheidetrichter vermischt. Die organische Phase wurde abgetrennt, dreimal mit 100 mL deionisiertem Wasser sowie dreimal mit 100 mL Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile der organischen Phase wurden am

Rotationsverdampfer entfernt und durch Zugabe von 400 mL Acetonitril und anschließende Kühlung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Produkt aus der Reaktionslösung ausgefällt. Das Produkt wurde in einer großen Nutsche filtriert. Der schmutzig weiße Feststoff wurde nochmals, erst mit Acetonitril und danach kurz mit wenig Dichlormethan, aufgeschlämmt und gründlich gewaschen und filtriert. Nach dem Waschen wurde ein farbloser Feststoff isoliert und über Nacht im Feinvakuum getrocknet. Danach wurde das Produkt nochmals in Chloroform bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Das Produkt **H₄(TC[4])** konnte mit einer Ausbeute von 22.763 g (31.57 mmol, 15%) isoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.60 (s, 4H), 7.64 (s, 8H), 1.22 (s, 36H) ppm.

Elementaranalyse, berechnet C₄₀H₄₈O₄S₄ (M = 721.07 g/mol): C 66.63%; H 6.71%; S 17.79%. Gefunden: C 65.89%; H 6.62%; S 17.66%.

6.3.3 Synthese: Tetra(*O*)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren^[24]

H₄(TC[4]) (13.8 g, 19.13 mmol, 1 Äq.) sowie Kaliumcarbonat (15.86 g, 114.9 mmol, 6 Äq.) wurden in 600 mL trockenem Aceton suspendiert und das Gemisch wurde unter Argonatmosphäre für 30 min bei $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid (26.7 g, 216.16 mmol, 11.3 Äq.) wurde in 80 mL trockenem Aceton gelöst und die Lösung zur Reaktionslösung hinzugefügt, die dann bei $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 3 d gerührt wurde. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. 450 mL deionisiertes Wasser und 25 mL Schwefelsäure (4 M) wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde viermal mit 250 mL Dichlormethan extrahiert. Dann wurde die organische Phase dreimal mit 200 mL deionisiertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden waren, blieb ein ockergelber schleimiger Rückstand im Kolben. Dieser wurde zunächst mit 300 mL Methanol für 20 min bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach durch eine Nutsche filtriert. Dieser Prozess wurde nochmals mit 150 mL Methanol wiederholt. Das gewaschene Rohprodukt war ein feines weißes Pulver. Dieses wurde für 12 h im Vakuum getrocknet. Die Umkristallisation des Produkts erfolgte am Rotationsverdampfer in Dichlormethan (250 mL). Durch Aufkonzentrieren einer klaren Lösung war es möglich, eine stark übersättigte Lösung herzustellen. Kristalle bildeten sich bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 Tagen. Die Lösung wurde dekantiert und die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Hexan gewaschen. Danach wurden die Kristalle für 12 h im Feinvakuum getrocknet. Die Ausbeute des so isolierten Feststoffs Tetra(*O*)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren betrug 8.78 g (8.21 mmol, 43%).

Jede weitere Umkristallisation nach der ersten führte nur zu einem Gemisch aus Produkten. Es ist jedoch möglich, flüchtige Bestandteile der dekantierten Mutterlauge der ersten Kristallisation im Vakuum zu entfernen und diese später mit den verunreinigten Resten aus anderen Ansätzen dieser

Reaktion zu vereinigen. Diese können ohne Aufreinigung wieder als Ausgangsstoff für diese Reaktion eingesetzt werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.49 (s, 8H), 3.43 (s, 12H), 2.28 (s, 12H), 1.30 (s, 36H) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 184.7, 154.0, 148.8, 131.6, 130.8, 44.00, 38.6, 34.9, 31.6 ppm.

6.3.4 Synthese: Tetra(*S*)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren^[24]

Tetra(*O*)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren (5.59 g, 5.22 mmol) wurde gemörsert und in einem Röhrenofen/Kugelrohrdestille unter Feinvakuum für 16 h auf 300 °C erhitzt. Bereits nach 2 h verfärbte sich das Pulver langsam rosa. Nach Abkühlung im Vakuum zeigte sich im Trockenrohr oberhalb der Heizzone ein schmieriger gelb-rosa Belag, der entfernt wurde. Falls sich eine Fritte zwischen Vakuumpumpe und Edukt befindet, kann diese sich mit diesem Belag zusetzen und dadurch das Vakuum unterbrechen. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiterverwendet. Die Ausbeute an Tetra(*S*)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren betrug 5.29 g (4.94 mmol, 95%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.72 (s, 8H), 3.26–2.61 (m, 12H), 1.29 (s, 36H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 165.2, 152.4, 145.5, 134.1, 132.6, 37.0, 34.9, 31.3 ppm.

6.3.5 Synthese: *p-tert*-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]aren (H₄(MTC[4]))^[24]

Tetra(*S*)thiacarbamattetrathiacalix[4]aren (5.05 g, 4.72 mmol, 1 Äq.) wurde in 500 mL trockenem THF suspendiert und entgastes Hydrazinmonohydrat (24 mL, 23.25 g, 464 mmol, 70 Äq.) hinzugefügt. Die Suspension wurde unter Schutzgas für 70 h bei 66 °C gerührt. Nach Abkühlung der Reaktion wurden 150 mL gesättigte Natriumchloridlösung sowie 300 mL deionisiertes Wasser hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde viermal mit 175 mL Dichlormethan extrahiert. Die abgetrennte organische Phase wurde dreimal mit 150 mL deionisiertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde am Rotationsverdampfer in Dichlormethan umkristallisiert (schrittweise erst –30 °C dann –80 °C). Nach einer Woche wurde die Lösung dekantiert und die gewachsenen Kristalle zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen. Die Kristalle wurden im Feinvakuum für 2 h getrocknet, danach gemörsert und nochmals für 14 h im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 3.18 g (4.05 mmol, 83%) **H₄(MTC[4])** als weißes Pulver isoliert.

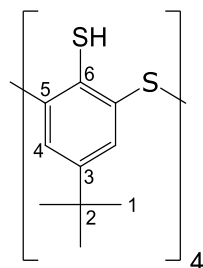


Abbildung 6-1: Zuordnung der NMR-Signale in **H₄(MTC[4])**.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.67 (s, 8H, H₄), 4.71 (s, 4H, SH), 1.24 (s, 36H, H₁) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 7.76 (s, 8H, H₄), 4.93 (s, 4H, SH), 1.09 (s, 36H, H₁) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ = 7.74 (s, 8H, H₄), 4.92 (s, 4H, SH), 1.27 (s, 36H, H₁) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.68 (s, 8H, H₄), 4.72 (s, 4H, SH), 1.24 (s, 36H, H₁) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 146.6 (C₃), 142.7 (C₅), 135.43 (C₆), 131.39 (C₄), 34.42 (C₂), 31.10 (C₁) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2953 (s), 2904 (m), 2868 (m), 2536 (w, ν S-H), 1572 (w), 1502 (w), 1477 (m), 1462 (m), 1391 (vs), 1376 (s), 1362 (s), 1261 (vs), 1204 (s), 1182 (m), 1145 (m), 1117 (s), 1035 (s), 923 (m), 870 (m), 807 (m), 782 (m), 722 (m), 709 (m), 632 (m), 623 (m), 597 (m), 555 (m), 534 (m), 496 (m), 476 (m), 420 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse, berechnet C₄₀H₄₈S₈ (M = 785.33 g/mol): C 61.18%; H 6.16%; S 32.66%.
Gefunden: C 61.73%; H 6.28%; S 32.65%.

6.3.6 Synthese: Me₄(MTC[4])

H₄(MTC[4]) (200 mg, 254.7 μ mol, 1 Äq.) wurde mit Kaliumcarbonat (702.0 mg, 5080 μ mol, 20 Äq.) in 5 mL trockenem Aceton suspendiert. Methyljodid (317.0 μ L, 723 mg, 5080 μ mol, 20 Äq.) wurde in 5 mL trockenem Aceton gelöst und zur Reaktionslösung hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei 56 °C für 28 h gerührt. Nachdem die Reaktion abgekühlt worden war, war ein farbloser Niederschlag der Lösung zu sehen. 50 mL Salzsäure (1 M) wurden hinzugegeben. Dann wurde die wässrige Phase dreimal mit 30 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit 10 mL deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Während des Entferns der flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer, setzte sich das Produkt als kristalliner Belag an der Kolbenwand ab. Die Ausbeute an **Me₄(MTC[4])** betrug 83 mg (197.3 μ mol, 78%). Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden gezüchtet, indem das Produkt in Dichlormethan gelöst und mit Acetonitril überschichtet wurde.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.78 (s, 8H, Ar-*H*, *1,3-flipped*-Konformer), 7.42 (s, 8H, Ar-*H*, *cone*-Konformer), 2.17 (s, 12H, -SCH₃, *cone*-Konformer), 1.93 (s, 12H, -SCH₃, *1,3-flipped*-Konformer), 1.26 (s, 36H, *t*Bu-*H*, *cone*- und *1,3-flipped*-Konformer) ppm.

Das *cone*-Konformer und *1,3-flipped*-Konformer liegen ca. im Verhältnis 1:3 vor.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 8.08 (s, 8H, Ar-*H*, *1,3-flipped*-Konformer), 7.70 (s, 8H, Ar-*H*, *cone*-Konformer), 2.23 (s, 12H, -SCH₃, *cone*-Konformer), 2.09 (s, 12H, -SCH₃, *1,3-flipped*-Konformer), 1.18 (s, 36H, *t*Bu-*H*, *cone*- und *1,3-flipped*-Konformer) ppm.

Gelöst in C₆D₆ ist das Verhältnis zwischen den Konformeren 1:10.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆) δ = 150.4 (s, -C-C(CH₃)₃, *1,3-flipped*-Konformer), 150.2 (s, -C-C(CH₃)₃, *cone*-Konformer), 144.4, 143.7, 143.4, 141.2, 135.6 (s, Ar-CH, *1,3-flipped*-Konformer), 133.8 (s, Ar-CH, *cone*-Konformer), 131.5 (s, Ar-CH, *1,3-flipped*-Konformer), 34.5 (s, -C(CH₃)₃, *1,3-flipped*-Konformer und *cone*-Konformer), 31.1 (s, -C(CH₃)₃, *cone*-Konformer), 30.9 (s, -C(CH₃)₃, *1,3-flipped*-Konformer), 20.6 (s, -S-CH₃, *cone*-Konformer), 19.5 (s, -S-CH₃, *1,3-flipped*-Konformer) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2961 (vs), 2913 (s), 2865 (m), 1767 (w), 1572 (s), 1513 (m), 1457 (s), 1416 (m), 1391 (m), 1373 (vs), 1362 (s), 1306 (m), 1261 (s), 1212 (s), 1149 (m), 1126 (m), 1036 (m), 966 (m), 947 (w), 929 (w), 878 (vs), 789 (m), 759 (w), 724 (vs), 644 (w), 560 (vs), 502 (w), 474 (m), 429 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse, berechnet C₄₄H₅₆S₈ (M = 841.44 g/mol): C 62.81%; H 6.71%; S 30.49%. Gefunden: C 61.99%; H 6.62%; S 30.17%.

6.3.7 Synthese: (Me₃Si)₄(MTC[4])

H₄(MTC[4]) (250.0 mg, 0.318 mmol, 1 Äq.) wurde in 20 mL trockenem THF gelöst und Bis(trimethylsilyl)acetamid (0.5 mL, 2.04 mmol, 6.4 Äq.) hinzugefügt. Die Lösung wurde bei 60 °C für 16 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Der farblose Rückstand wurde in 5.5 mL Toluol gelöst und mit 2 mL Toluol sowie 20 mL Acetonitril überschichtet. Innerhalb von 14 d wuchsen farblose Kristalle. Die Lösung wurde dekantiert und die Kristalle im Feinvakuum getrocknet. Die Ausbeute an **(Me₃Si)₄(MTC[4])** betrug 225.0 mg (0.21 mmol, 66%).

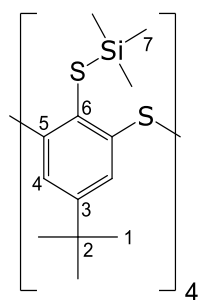


Abbildung 6-2: Zuordnung der NMR-Signale in $(\text{Me}_3\text{Si})_4(\text{MTC}[4])$.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 8.09 (s, 8H, H4), 1.33 (s, 36H, H1), 0.43 (s, 36H, H7) ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 147.7 (C3), 143.0 (C5), 141.4 (C6), 137.25 (C4), 34.5 (C2), 31.1 (C1), 2.3 C7) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2899 (w), 1574 (w), 1516 (w), 1474 (w), 1460 (w), 1393 (w), 1375 (m), 1361 (w), 1262 (w), 1243 (w), 1212 (w), 1148 (w), 1033 (w), 876 (m), 828 (vs), 787 (m), 748 (m), 721 (m), 690 (m), 627 (s), 601 (m), 559 (m), 502 (m), 458 (s), 414 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse, berechnet $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{S}_8\text{Si}_4$ ($M = 1074.05 \text{ g/mol}$): C 58.15%; H 7.51%; S 23.88%.
Gefunden: C 57.71%; H 7.47%; S 23.65%.

6.3.8 Synthese: $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$

$\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$ entstand als Nebenprodukt aus einer Reaktion zur Methylierung des *p*-tert-Butyltetramercaptotetrathiacalix[4]arens (Kap. 4.2.1.1). Kaliumcarbonat (84.0 mg, 0.61 mmol, 5 Äq.) und $\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ (100.0 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) wurden in Dimethylcarbonat (1.7 mL, 1.81 g, 20 mmol) suspendiert und bei 90 °C ohne Schutzgas für 6 h gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und innerhalb von 2 d entstanden gelbliche, große Kristalle in der Lösung. Die Lösung wurde dekantiert und die Kristalle im Feinvakuum getrocknet. Die Kristalle wurden in Dichlormethan gelöst und mit Acetonitril überschichtet. $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$ wurde in Form großer gelber Kristalle isoliert. Die Ausbeute an $\text{Me}_2\text{SS}(\text{MTC}[4])$ betrug 17.3 mg (0.21 μmol , 16%).

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6) δ = 8.38 (d, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-*H*), 7.74 (d, $J = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-*H*), 7.53 (d, $J = 2.2 \text{ Hz}$, 2H, Ar-*H*), 7.45 (d, $J = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-*H*), 2.36 (s, 6H, -SCH₃), 1.14 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 1.05 (s, 18H, -C(CH₃)₃) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6) δ = 151.5 (C-C(CH₃)₃), 150.6 (C-C(CH₃)₃), 144.9 (C-SCH₃), 143.0 (Ar-C; quartär), 140.7 (Ar-C, quartär), 138.6 (Ar-C, quartär), 136.3 (Ar-CH), 133.0 (Ar-CH), 132.0 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 34.6 (-C(CH₃)₃), 34.5 (-C(CH₃)₃), 30.9 (-C(CH₃)₃), 30.9 (-C(CH₃)₃), 20.4 (-SCH₃) ppm.

Elementaranalyse, berechnet $C_{42}H_{50}S_8$ ($M = 811.37 \text{ g/mol}$): C 62.17%; H 6.21%; S 31.62%.
Gefunden: C 62.22%; H 6.22%; S 31.87%.

6.3.9 Synthese: 2-(Phenylthio)-benzenthioi ($H(ptbt)$)^[61]

TMEDA (7 g, 9.1 mL, 60.3 mmol, 2.215 Äq.) wurde in *n*-Hexan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Danach wurde *n*-Butyllithium (37.7 mL, 1.6 M in *n*-Hexan, 2.215 Äq.) hinzugefügt. Thiophenol (2.8 mL, 3.0 g, 27.5 mmol, 1 Äq.) wurde in 15 mL *n*-Hexan gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Sie wurde dann langsam zur Reaktionslösung hinzuge tropft und für 20 min bei 0 °C gerührt. Danach wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 5 h gerührt. Diphenyldisulfid (6.6 g, 30.2 mmol, 1.11 Äq.) wurde unter leichtem Erwärmen in 60 mL *n*-Hexan gelöst und langsam bei 0 °C in die Reaktionslösung getropft. Die resultierende Lösung wurde anschließend bei 0 °C 30 min lang gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals für 16 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 mL HCl (15%) beendet. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wurde in 2 mL eines 1:1 Gemischs aus DCM und Ethanol umkristallisiert. Die Lösung wurde dekantiert. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. 3.51 g (16.1 mmol, 59%) **H(ptbt)** wurden als farblose Kristalle isoliert.

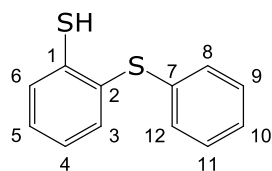


Abbildung 6-3: Zuordnung der NMR-Signale in **H(ptbt)**.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.26$ (dd, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 1.5 Hz, 1H, H3), 7.13 (d, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H, H8/12), 6.99 (dd, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 1.4 Hz, 1H, H6), 6.91 (t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, H9/11), 6.86 (t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, H10), 6.74 (td, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1.5 Hz, 1H, H5), 6.67 (td, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 1.5 Hz, 1H, H4), 4.04 (s, 1H, -SH) ppm.

^{13}C -NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 138.2$ (C1), 135.9 (C7), 135.1 (C3), 132.1 (C2), 129.6, 129.6, 129.5, 129.0 (C6), 126.8 (C10), 126.18 (C4) ppm.

Elementaranalyse, berechnet $C_{12}H_{10}S_2$ ($M = 218.34 \text{ g/mol}$): C 66.01%; H 4.62%; S 29.37%.
Gefunden: C 66.14%; H 4.57%; S 30.33%.

6.4 Synthesen der Komplexe des H(ptbt)

6.4.1 Synthese: [Ni(ptbt)₂]

H(ptbt) (80.0 mg, 0.37 mmol, 2 Äq.) wurde in 5 mL Toluol gelöst. [Ni(NPh₂)₂] (72.4 mg, 0.18 mmol, 1 Äq.) wurde in 15 mL Toluol suspendiert. Die Lösung und die Suspension wurden vereinigt und bei 65 °C für 20 h gerührt. Die entstandene Suspension, bestehend aus einem orangem Feststoff und einer schwach orangen Lösung, wurde zentrifugiert, dekantiert und der Feststoff wurde mit 3 mL *n*-Pentan gewaschen. Es wurden 53.0 mg (0.107 mmol, 29%) **[Ni(ptbt)₂]** als oranges Pulver isoliert. Eine konzentrierte Lösung des Produkts in DCM wurde mit *n*-Pentan überschichtet und innerhalb von 3 d wuchsen Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse.

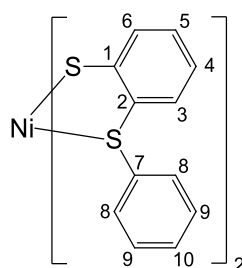


Abbildung 6-4: Zuordnung der NMR-Signale in **[Ni(ptbt)₂]**.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.63 (s, 4H, H9), 7.51–7.29 (m, 8H, H3/H8/H9), 7.10 (ddd, J = 8.2, 7.1, 1.3 Hz, 2H, H4), 7.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H6), 6.85 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H5) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 2849 (w), 1566 (m), 1470 (w), 1438 (s), 1413 (m), 1281 (w), 1236 (m), 1169 (w), 1151 (w), 1122 (w), 1097 (m), 1064 (w), 1037 (w), 1019 (m), 998 (m), 945 (w), 757 (w), 745 (vs), 730 (vs), 707 (vs), 681 (vs), 664 (s), 527 (s), 497 (m), 484 (m), 464 (s), 440 (s), 417 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse, berechnet C₂₄H₁₈NiS₄ (M = 493,35 g/mol): C 58.43%; H 3.68%; S 26.00%. Gefunden: C 58.48%; H 3.62%; S 25.19%.

6.4.2 Synthese: [Ph₃PAu(ptbt)]

Ph₃PAuMe (54.3 mg, 114 μ mol, 1 Äq.) und **H(ptbt)** (25.0 mg, 114 μ mol, 1 Äq.) wurden vorgelegt, 3 mL Toluol wurden hinzugefügt und die Lösung für 4 d stehen gelassen. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und es verblieb ein weißer Rückstand. Der Feststoff wurde in 4 mL Toluol gelöst, die Lösung mit 17 mL *n*-Pentan überschichtet und bei 8 °C stehen gelassen. Farblose Kristalle wurden nach 7 d entnommen, mit *n*-Pentan gewaschen und im

Feinvakuum getrocknet. Es wurden 43 mg (63 μmol , 55%) **[Ph₃PAu(ptbt)]** als farbloses Pulver isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 8.26 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.41 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.33–7.19 (m, 6H), 7.14–7.09 (m, 2H), 7.00–6.80 (m, 13H), 6.71 (ddd, J = 7.8, 7.2, 1.5 Hz, 1H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆) δ = 149.5, 137.7, 135.2, 134.6, 134.4, 134.1, 133.7, 131.2, 131.1, 131.1, 129.3, 129.1, 129.0, 126.3, 123.9 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ = 38.09 (s, 1P) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 1573 (w), 1477 (m), 1434 (m), 1414 (w), 1330 (w), 1308 (w), 1241 (w), 1179 (w), 1160 (w), 1097 (s), 1069 (w), 1038 (w), 1025 (m), 996 (w), 949 (w), 849 (w), 744 (s), 734 (s), 708 (s), 688 (s), 652 (m), 617 (m), 536 (s), 500 (s), 468 (m), 438 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse, berechnet C₃₀H₂₄AuPS₂ (M = 676.58 g/mol): C 53.26%; H 3.58%; S 9.48%. Gefunden: C 53.38%; H 3.52%; S 9.64%.

6.5 Synthesen der Komplexe des H₄(MTC[4])

6.5.1 Synthese: [Pb₂(MTC[4])]_x

Pb(OAc)₂ (16.5 mg, 50 μmol , 2 Äq.) wurde vorgelegt und eine Lösung von **H₄(MTC[4])** (20.0 mg, 25 μmol , 1 Äq.) in 5 mL THF wurde bei –80 °C langsam unter Rühren auf das Pulver gegeben. Die gelbe Lösung mit weißem Niederschlag wurde auf Raumtemperatur erwärmt und es entstand eine klare gelbe Lösung. Innerhalb von 15 min bildete sich in dieser Lösung ein gelber, feiner Niederschlag. Die Lösung wurde eingeeengt und der Rest der Flüssigkeit dekantiert. Der Niederschlag war weder in Benzol noch in Dichlormethan oder Dimethylsulfoxid löslich. In THF zeigte sich eine sehr geringe Löslichkeit. Die Ausbeute betrug 15.5 mg (6.45 μmol , 51%, bezogen auf das Dimer [Pb₂(MTC[4])]₂).

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ = 7.80 (s, 4H), 6.74 (s, 4H), 1.39 (s, 18H), 0.92 (s, 18H) ppm.

Aufgrund der geringen Löslichkeit war es nicht möglich ein ¹³C-NMR-Spektrum aufzunehmen.

Elementaranalyse, berechnet C₄₀H₄₄Pb₂S₈ (M = 1195.70 g/mol): C 40.18%; H 3.71%; S 21.45%. Gefunden: C 39.65%; H 3.66%; S 21.11%.

6.5.2 Synthese: [Tl₄(MTC[4])]

¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF-*d*₈:

H₄(MTC[4]) (10.0 mg, 12.7 μ mol, 1 Äq.) wurde in 0.6 mL THF-*d*₈ gelöst. Diese Lösung wurde dann unter Rühren zu Thalliumethoxid (12.7 mg, 51.0 μ mol, 4 Äq.) gegeben. Die Lösung färbte sich sofort intensiv gelb. Im nachfolgend aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum in THF-*d*₈ wurden, neben den Resonanzen des Komplexes, auch die Signale von freiem EtOH beobachtet, welches durch die Deprotonierung von **H₄(MTC[4])** mit TlOEt entsteht.

¹H-NMR von [Tl₄(MTC[4])] in C₆D₆:

H₄(MTC[4]) (15.5 mg, 19.7 μ mol, 1 Äq.) wurde in 0.6 mL Toluol gelöst. Thalliumethoxid (23.0 mg, 78.1 μ mol, 4 Äq.) wurde in 0.2 mL Toluol gelöst. Bei –80 °C und unter Rühren wurde die Thalliumethoxid-Lösung zur Calixaren-Lösung gegeben. Es bildete sich sofort eine hellgelbe Lösung. Diese wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nach 1 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Ein hellgelbes Pulver blieb zurück. Ein ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ wurde aufgenommen.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ = 7.88 (s, 4H, Ar-*H*), 7.01 (s, 4H, Ar-*H*), 3.51 (q, *J* = 7.0 Hz, 8H HOCH₂CH₃), 3.29 (s, 1H, HOCH₂CH₃), 1.35 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 1.09 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H, HOCH₂CH₃), 0.95 (s, 18H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ = 7.96 (sb, 4H, Ar-*H*), 7.18 (sb, 4H, Ar-*H*), 1.29 (sb, 18H, -C(CH₃)₃), 0.95 (sb, 18H, -C(CH₃)₃) ppm.

6.5.3 Synthese: [(Ph₃PCu)₄(MTC[4])]

[Ph₃PCuH]₆ (126.3 mg, 0.064 mmol, 4 Äq.) wurde in 60 mL Toluol und **H₄(MTC[4])** (84.1 mg, 0.107 mmol, 6 Äq.) in 15 mL Toluol gelöst. Die [Ph₃PCuH]₆-Lösung wurde langsam unter Rühren bei –80 °C zur **H₄(MTC[4])**-Lösung getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 2.5 mL Toluol gelöst. Die Lösung wurde mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb von 5 d konnte das Produkt als gelbe Kristalle isoliert werden. Es wurden 120 mg (0.059 mmol, 59%) [(Ph₃PCu)₄(MTC[4])] isoliert.

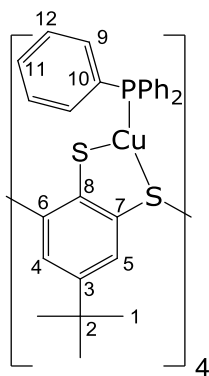


Abbildung 6-5: Zuordnung der NMR-Signale in $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_n$.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6) δ = 7.82–7.65 (m, 24H, H12), 7.49 (s, 8H, H4/5), 6.96–6.71 (m, 36H, H9/11), 1.08 (s, 36H, H1) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6) δ = –0.3 (s) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6) δ = 158.6 (C8) 143.2 (C3), 137.8 (C6/7), 135.9 (C10), 135.5 (C11), 134.7 (C12), 134.5 (C12), 131.5 (C4/5), 128.68 (C9), 128.6 (C9), 34.1 (C2), 31.5 (C1) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 3049 (w), 2950 (m), 2902 (w), 2864 (w), 1584 (w), 1571 (w), 1494 (s), 1476 (m), 1433 (m), 1388 (m), 1360 (m), 1327 (m), 1308 (m), 1247 (m), 1180 (m), 1149 (m), 1123 (m), 1092 (m), 1041 (m), 1026 (w), 996 (w), 969 (s), 917 (s), 880 (m), 868 (m), 847 (s), 740 (s), 690 (m), 618 (m), 605 (m), 519 (s), 502 (s), 491 (s), 464 (s), 423 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse, berechnet $\text{C}_{112}\text{H}_{104}\text{Cu}_4\text{P}_4\text{S}_8$ (M = 2084.62 g/mol): C 64.53%; H 5.03%; S 12.31%. Gefunden: C 64.62%; H 5.09%; S 12.26%.

6.5.4 Synthese: $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$

Kupfer(I)-Diethylamid $[\text{CuNEt}_2]_4$ (69.1 mg, 0.127 mmol, 1 Äq.) wurde in 1 mL Toluol und $\text{H}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ (100.0 mg, 0.127 mmol, 1 Äq.) in 3 mL Toluol gelöst. Die $\text{H}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ -Lösung wurde langsam bei -80°C unter Rühren zur $[\text{CuNEt}_2]_4$ -Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde danach für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 15 mL Acetonitril überschichtet. Innerhalb von 4 d bildeten sich orange Kristalle. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit Acetonitril gewaschen und 60 h im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 117.0 mg (0.019 mmol, 89%) $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ als oranges Pulver isoliert.

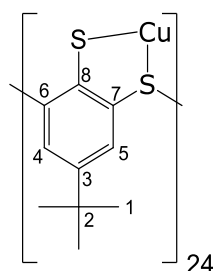


Abbildung 6-6: Zuordnung der NMR-Signale in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]\mathbf{6}$.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6) δ = δ 7.64 (d, J = 2.2 Hz, 24H, H4/H5), 7.50 (d, J = 2.2 Hz, 24H, H4/H5), 0.98 (s, 216H, H1) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6) δ = 153.1 (C8), 145.2 (C3), 140.1 (C6/C7), 139.8 (C6/C7), 133.6 (C4/C5), 132.9 (C4/C5), 34.0 (C2), 31.2 (C1) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2953 (s), 2904 (m), 2868 (m), 1572 (w), 1502 (w), 1477 (m), 1462 (m), 1391 (vs), 1376 (s), 1362 (s), 1261 (vs), 1204 (s), 1182 (m), 1145 (m), 1117 (s), 1035 (s), 923 (m), 870 (m), 807 (m), 782 (m), 722 (m), 709 (m), 632 (m), 623 (m), 597 (m), 555 (m), 534 (m), 496 (m), 476 (m), 420 (m) cm^{-1} .

Auch nach Trocknung der Substanz im Feinvakuum für 60 h befand sich restliches Toluol in den Kristallen, das sowohl im ^1H -NMR-Spektrum als auch in der Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte.

Elementaranalyse, berechnet $\text{C}_{240}\text{H}_{264}\text{Cu}_{24}\text{S}_{48} \times 3(\text{C}_7\text{H}_8)$ (M = 6489.30 g/mol): C 48.31%; H 4.47%; S 23.72%. Gefunden: C 48.24%; H 4.55%; S 23.40%.

6.5.5 Synthese: $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[\mathbf{4}])]$

$\text{H}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])$ (100.0 mg, 127 μmol , 1 Äq.) wurde in 5 mL THF gelöst und NaOMe (13.7 mg, 254 μmol , 2 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 5 min gerührt und nahm dabei eine schwach gelbe Farbe an. Ph_3PAuCl (125.9 mg, 254 μmol , 2 Äq.) wurde zur Lösung hinzugefügt und es entstand eine klare, schwach gelbliche Lösung. Diese wurde für 2 h unter Lichtausschluss gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit 60 mL DCM extrahiert. Die Lösung wurde auf ca. 8 mL eingeeengt, zentrifugiert und dekantiert. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 152.0 mg (89 μmol , 70%) **$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[\mathbf{4}])]$** als farbloses Pulver isoliert. Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichtung einer konzentrierten Lösung in DCM mit *n*-Pentan gezüchtet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8) δ = 7.73–7.48 (m, 16H, Ar-*H*), 7.48–7.28 (m, 17H, Ar-*H*), 7.27–7.05 (m, 3H, Ar-*H*/-*SH*), 6.92 (s, 3H, Ar-*H*), 6.42 (s, 1H, -*SH*), 1.35 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 0.88 (s, 18H, -C(CH₃)₃) ppm.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten wurden im Rahmen der Möglichkeiten aus den HSQC und HMBC Spektren ermittelt. Vor allem die Signale der aromatischen quartären Kohlenstoffatome waren aber nicht ermittelbar. Dies lag zum einen an der geringen Löslichkeit des Komplexes in THF, zum anderen an den sehr stark aufgespaltenen Signalen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF- d_8) δ = 146.6 (Ar-C), 144.5 (Ar-C), 135.0 (PPh₃-C), 134.8 (PPh₃-C), 131.7 (Ar-C), 130.6 (Ar-C), 129.6 (PPh₃-C), 129.5 (PPh₃-C), 34.8 (-C(CH₃)₃), 34.3 (-C(CH₃)₃), 31.5 (-C(CH₃)₃), 31.4 (-C(CH₃)₃), 31.3 (-C(CH₃)₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, THF- d_8) δ = 36.57 (s) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2958 (w), 2413 (w, v S-H), 1574 (w), 1478 (m), 1461 (w), 1435 (m), 1391 (m), 1375 (m), 1359 (m), 1248 (m), 1181 (w), 1151 (m), 1098 (m), 1028 (m), 998 (w), 873 (m), 785 (w), 745 (s), 709 (s), 691 (vs), 637 (w), 618 (w), 603 (w), 556 (w), 536 (vs), 501 (vs), 446 (m) cm^{-1} .

Eine Elementaranalyse zeigte, dass trotz der Extraktion mit Dichlormethan und anschließender Kristallisation zwei Äquivalente Natriumchlorid in der Substanz verbleiben.

Elementaranalyse, berechnet C₇₆H₇₆Au₂Cl₂Na₂P₂S₈ (M = 1818.70 g/mol): C 50.19%; H 4.21%; S 14.10%. Gefunden: C 50.66%; H 4.31%; S 14.03%.

6.5.6 Synthese: [(Me₃PAu)₃H(MTC[4])]

H₄(MTC[4]) (150.0 mg, 191 μmol , 1 Äq.) wurde in 40 mL THF gelöst und NaOMe (30.9 mg, 573 μmol , 3 Äq.) hinzugegeben. Diese wurde für 5 min gerührt und es entstand eine leicht trübe, schwach gelbe Lösung. Me₃PAuCl wurde als Feststoff zur Lösung hinzugefügt, welche innerhalb von 5 min klar wurde. Die Lösung wurde 1 h unter Lichtausschluss gerührt und danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 4 mL DCM extrahiert, und die dabei entstehende Suspension zentrifugiert; die überstehende Lösung wurde im Anschluss dekantiert. Die flüchtigen Bestandteile der Lösung wurden im Feinvakuum entfernt. Es wurden 89.3 mg (41.2 μmol , 22%) [(Me₃PAu)₃H(MTC[4])] als farbloses Pulver isoliert. Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichtung einer konzentrierten THF-Lösung mit *n*-Pentan gezüchtet.

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8) δ = 7.76 (sb, 2H, Ar-*H*), 7.61 (sb, 2H, Ar-*H*), 6.91 (sb, 2H, Ar-*H*), 6.73 (sb, 2H, Ar-*H*), 6.06 (s, 1H, -SH), 1.65 (d, J = 10.3 Hz, 27H, -P(CH₃)₃), 1.35 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 0.87 (s, 18H, -C(CH₃)₃) ppm.

Die ^{13}C -NMR-Daten wurden im Rahmen der Möglichkeiten aus den HSQC und HMBC Spektren ermittelt. Vor allem die Signale der aromatischen quartären Kohlenstoffatome waren aber nicht ermittelbar. Dies lag zum einen an der geringen Löslichkeit des Komplexes in THF, zum anderen an den sehr stark aufgespaltenen Signalen.

^{13}C -NMR (126 MHz, THF- d_8) δ = 147.5 (Ar-C), 146.0 (Ar-C), 145.3 (Ar-C), 136.1 (Ar-C), 131.1 (Ar-C), 130.2 (Ar-C), 129.7 (Ar-C), 35.0 (-C(CH₃)₃), 31.6 (-C(CH₃)₃), 17.2 (-P(CH₃)₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, THF- d_8) δ = -7.72 (s, 2P), -8.56 (s, 1P) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2902 (w), 2868 (w), 2418 (w, ν S-H), 1574 (w), 1520 (w), 1495 (w), 1461 (m), 1418 (m), 1388 (s), 1374 (s), 1287 (m), 1261 (s), 1237 (m), 1145 (m), 1095 (m), 1035 (s), 957 (vs), 864 (m), 801 (s), 732 (s), 711 (m), 696 (m), 681 (m), 636 (w), 598 (w), 559 (m), 466 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse, berechnet C₄₉H₇₂Au₃P₃S₈ (M = 1601.44 g/mol): C 36.75%; H 4.53%; S 16.02%. Gefunden: C 37.03%; H 4.47%; S 15.70%.

6.5.7 Synthese: [(Me₃PAu)₄TlCl(MTC[4])]

H₄(MTC[4]) (50.0 mg, 63 μmol , 1 Äq.) wurde in THF gelöst. Unter Rühren wurde Thalliummethanolat (63.5 mg, 254 μmol , 4 Äq.) zur Lösung gegeben, die daraufhin gelb wurde. Me₃PAuCl (78.55 mg, 254 μmol , 4 Äq.) wurde in THF suspendiert und zur Reaktionslösung gegeben. Es entstand eine Suspension, bestehend aus einer gelben Lösung und einem farblosem Niederschlag, die unter Lichtausschluss für 16 h gerührt wurde. Die Lösung war danach weiterhin gelb. Zudem waren ein farbloser und ein gelber Niederschlag in zwei getrennten Schichten sichtbar. Die Lösung wurde dekantiert und der Niederschlag mit 30 mL THF extrahiert, um den gelben Teil des Niederschlags zu lösen. Die Reaktionslösung und die Extraktionslösung wurden vereint und die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wurde durch Überschiebung einer konzentrierten Lösung in THF mit *n*-Pentan umkristallisiert. Es wurden 54.0 mg (25.5 μmol , 40%) **[(Me₃PAu)₄TlCl(MTC[4])]** als farbloses Pulver erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.25 (sb, 8H, Ar-*H*), 1.72 (d, J = 10.4 Hz, 36H, -P(CH₃)₃), 1.10 (s, 36H, -C(CH₃)₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ = -6.83 (s, 2P), -10.54 (s, 2P) ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum waren, trotz hoher Probenkonzentration, keine Signale zu erkennen. Dies ist vermutlich auf die starke Signalverbreiterung zurückzuführen, die auch im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten ist.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2951$ (m), 2898 (m), 1476 (w), 1460 (w), 1414 (m), 1382 (m), 1285 (w), 1257 (m), 1240 (m), 1180 (w), 1141 (m), 1039 (m), 952 (vs), 885 (m), 868 (m), 783 (w), 742 (m), 721 (m), 706 (m), 679 (m), 634 (w), 604 (m), 557 (m), 534 (w), 496 (w), 477 (w), 422 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse, berechnet $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{Au}_4\text{ClP}_4\text{S}_8\text{Ti}$ ($M = 2113.31$ g/mol): C 29.55%; H 3.82%; S 12.14%. Gefunden: C 29.70%; H 3.86%; S 12.17%.

6.5.8 Synthese: $[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$

$\text{H}_4(\text{MTC}[4])$ (200 mg, 254 μmol , 1 Äq.) wurde in 8.5 mL Toluol gelöst. ZnEt_2 (2.5 mL einer 1 M Lösung von ZnEt_2 in *n*-Hexan, 10 Äq.) wurde in 1.5 mL Toluol gelöst. Bei 40 °C und unter Rühren wurde innerhalb von 30 min die **$\text{H}_4(\text{MTC}[4])$** -Lösung zur ZnEt_2 -Lösung getropft. Es bildete sich sofort farbloser Niederschlag und die Lösung wurde danach 2 h bei 45 °C gerührt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit 10 mL *n*-Pentan gewaschen. Der farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet. Die Ausbeute an **$[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$** betrug 225 mg (194 μmol , 76%). Um Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu züchten wurden die beiden Edukte jeweils in Toluol gelöst und die Lösungen in einem NMR-Rohr übereinander geschichtet. An der Grenzfläche wuchsen innerhalb von 2 d Kristalle.

^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.90$ (sb, 4H, Ar-*H*), 7.01 (sb, 4H, Ar-*H*), 1.36 (sb, 18H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (t, $J = 8.1$ Hz, 12H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.88 (sb, 18H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.49 (q, $J = 8.1$ Hz, 8H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 149.1$ (s), 147.85 (s), 136.3 (sb), 134.5 (sb, Ar-C), 131.0 (sb, Ar-C), 34.8 (sb, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 (sb, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.9 (sb, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 13.2 (s, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.2 (s, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu} = 2958$ (m), 2934 (m), 2887 (m), 2849 (m), 1579 (w), 1508 (w), 1476 (m), 1460 (m), 1399 (s), 1378 (m), 1250 (s), 1153 (w), 1041 (m), 986 (m), 892 (m), 876 (w), 784 (w), 719 (m), 709 (s), 609 (vs), 552 (vs), 518 (m), 478 (m), 419 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse, berechnet $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{S}_8\text{Zn}_4$ ($M = 1159.06$ g/mol): C 49.74%; H 5.57%; S 22.13%. Gefunden: C 49.17%; H 5.53%; S 21.72%.

6.5.9 Synthese: $[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$

H₄(MTC[4]) (40 mg, 51 μmol , 1 Äq.) wurde in 5 mL Toluol gelöst. ZnEt_2 (0.5 mL einer 1M Lösung von ZnEt_2 in *n*-Hexan, 10 Äq.) wurde in 7.5 mL Toluol gelöst. Bei 40 °C und unter Rühren wurde innerhalb von 30 min die ZnEt_2 -Lösung zur Calixaren-Lösung getropft. Es entstand eine trübe farblose Suspension. Nach 3 h Rühren wurde die Lösung dekantiert und der Feststoff wurde über Nacht im Feinvakuum getrocknet. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Kristalle wurden aus einem Kristallisationsansatz von **$[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$** gewonnen, da sich dieses in Lösung langsam in **$[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$** umwandelt (4.10.3). Dazu wurde eine konzentrierte Lösung von **$[(\text{EtZn})_4(\text{MTC}[4])]$** in Toluol mit *n*-Pentan überschichtet. Die dabei entstehenden Kristalle von **$[(\text{EtZn})_4\text{Zn}_2(\text{MTC}[4])_2]$** zeigten gelöst in THF- d_8 das gleiche ^1H -NMR-Spektrum wie das Rohprodukt aus der oben beschriebenen Synthese.

^1H -NMR (300 MHz, THF- d_8) δ = 8.03 (s, 8H, Ar-*H*), 7.30 (s, 2H, Ar-*H*), 7.13 (s, 2H, Ar-*H*), 7.09 (s, 2H, Ar-*H*), 6.74 (s, 2H, Ar-*H*), 1.43 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 1.40 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 1.22 (t, J = 8.0 Hz, 12H, -CH₂-CH₃), 1.06 (s, 9H -C(CH₃)₃), 0.92 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 0.79 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 0.50 (sb, 8H, -CH₂-CH₃) ppm.

7 Kristallografischer Anhang

Die Kristalle wurden in der Glovebox oder an Luft auf einen Objektträger mit Perfluoropolyalkylether überführt und mit einem Glasloop aus der öligen Flüssigkeit entnommen und auf das Goniometer gesetzt.

Die Analyse der Kristallstrukturen erfolgte durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) auf einem BRUKER D8 VENTURE Detektor. Die Multi-scan Absorptionskorrektur SADABS^[93] wurde auf die Daten angewendet. Die Strukturen wurden durch die intrinsische Phasen Methode gelöst (SHELXT-2013)^[94] und durch das Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 angewendet auf alle gemessenen Reflexe verfeinert (SHELXL-2014)^[95]. Die Benutzeroberfläche SHELXL (Version 1.0.870) wurde verwendet, um die Strukturen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome zu verfeinern.^[96] Alle Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen eingefügt und auf Basis eines Reitermodells isotrop verfeinert. Ausgenommen davon waren SH-Protonen, welche auf der Elektronendichtekarte lokalisiert und frei verfeinert wurden. Die Berechnung der Hohlräume in der Struktur und die Squeeze^[97] Korrekturen wurden durch das Programm PLATON^[98] vorgenommen.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit MERCURY 4.0.0 erstellt.^[99]

7.1 Squeeze Analyse von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$

Die Squeeze Analyse der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[4])]_6$ (Kap. 4.7.2.4) fand einen zentralen Hohlraum im $\text{Cu}_{24}\text{S}_{48}$ -Käfig (187 \AA^3 , 51 Elektronen). Ein weiterer Hohlraum mit 111 Elektronen außerhalb des Clusters beinhaltet vermutlich weitere fehlgeordnete Et_2NH -Moleküle auf einer speziellen Position. Der größte Hohlraum verbindet alle Kanäle außerhalb des der Cluster. In diesem wurden 2684 Elektronen gefunden. Diese gehören vermutlich zu mehr als 100 Lösungsmittelmolekülen, die nicht modelliert werden können und aufgrund der großen Kanäle stark fehlgeordnet sind. Die Elektronendichte in den Hohlräumen wurde durch eine Squeeze Korrektur entfernt. Die Lösungsmittelmoleküle (bzw. die verschmierte Elektronendichte von ihnen) sind in der Einkristallröntgenstrukturanalyse sichtbar, da Kristalle direkt aus der Lösung genommen und vermessen wurden. In NMR-Spektren erzeugen die Moleküle keine Signale, da die Kristalle vorher im Vakuum getrocknet wurden. Lediglich die Signale eines Et_2NH -Moleküls, welches im zentralen $\text{Cu}_{24}\text{S}_{48}$ -Käfig liegt, sind im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen sowie ein kleiner Rest Toluol.

7.2 Kristalldaten

Tabelle 7-1: Kristalldaten für die beschriebenen Verbindungen.

Kristallstruktur	Me ₂ SS(MTC[4])	[(EtZn) ₄ (MTC[4])]·1/2(C ₇ H ₈)	[(Me ₃ PAu) ₃ H(MTC[4])]·0.5(C ₄ H ₈ O)
CCDC Deposition No.	-	-	-
Summenformel	C ₄₂ H ₅₀ S ₈	2(C ₄₈ H ₆₄ S ₈ Zn ₄)·(C ₇ H ₈)	C ₄₉ H ₇₂ Au ₃ P ₃ S ₈ ·0.5(C ₄ H ₈ O)
Formelgewicht/g·mol ⁻¹	811.3	2410.03	1637.4
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge/Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a/Å	9.849(5)	14.007(2)	14.7011(9)
b/Å	13.415(6)	20.139(4)	15.2943(10)
c/Å	16.817(8)	22.246(4)	15.8275(9)
α /°	86.606(10)	114.018(11)	114.274(3)
β /°	75.522(11)	93.650(13)	93.250(3)
γ /°	74.901(11)	104.714(10)	95.090(3)
Zellvolumen/Å ³	2077.0(16)	5444.1(17)	3214.2(3)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{berechnet}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.297	1.470	1.692
$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.459	2.082	7.195
F(000)	860	2500	1592
Kristallgröße/mm	0.558 x 0.450 x 0.443	0.280 x 0.170 x 0.060	0.430 x 0.100 x 0.040
2 θ Bereich/°	2.208–25.447	2.189–25.468	2.594–25.097
Gemessene Reflexe	66699	101724	84531
Unabhängige Reflexe	7644	20037	11377
Beschränkungen / Parameter	0 / 476	6 / 1177	567 / 609
R _{int}	0.0505	0.0831	0.0772
R ₁ (I>2 σ (I))	0.0305	0.0431	0.0360
wR ₂ (all data)	0.0797	0.0861	0.1097
GooF (all data)	1.013	1.018	0.925
Flack-parameter	-	-	-
Max. u. min. $\Delta\rho_{\text{elect.}} / \text{e}\ \text{\AA}^{-3}$	0.816 / -0.328	0.733 / -0.662	2.872 / -1.513
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Max./ min. Transmission	0.7452 / 0.6833	0.7452 / 0.6037	0.7452 / 0.3645

Tabelle 7-2: Kristalldaten für die beschriebenen Verbindungen.

Kristallstruktur	[(Me₃PAu)₄TiCl(MTC[4])]\cdot2(C₇H₈)\cdot(CH₂Cl₂)	(Me₃Si)₄(MTC[4])	[Ni(ptbt)₂]
CCDC Deposition No.	-	-	-
Summenformel	C ₅₂ H ₈₀ Au ₄ ClP ₄ S ₈ Ti \cdot 2(C ₇ H ₈) \cdot (CH ₂ Cl ₂)	C ₅₂ H ₈₀ S ₈ Si ₄	C ₂₄ H ₁₈ NiS ₄
Formelgewicht/g \cdot mol ⁻¹	2383.53	1074.05	493.33
Temperatur/K	100(2)	100(2)	103(2)
Wellenlänge/Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	19.2936(7)	23.380(3)	9.3215(3)
<i>b</i> /Å	27.8304(10)	12.4543(13)	10.5493(3)
<i>c</i> /Å	16.8635(5)	22.345(4)	11.0100(3)
α /°	90	90	90
β /°	107.483(2)	112.428(4)	106.7800(10)
γ /°	90	90	90
Zellvolumen/Å ³	8636.6(5)	6014.4(14)	1036.57(5)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ /g \cdot cm ⁻³	1.787	1.186	1.581
μ (MoK α)/mm ⁻¹	8.993	0.409	1.348
<i>F</i> (000)	4423	2304	508
Kristallgröße/mm	0.130 x 0.090 x 0.040	0.200 x 0.170 x 0.170	0.220 x 0.100 x 0.060
2 θ Bereich/°	2.213–28.342	2.290–25.411	2.282–28.312
Gemessene Reflexe	203784	110088	22704
Unabhängige Reflexe	21431	5524	2586
Beschränkungen / Parameter	764 / 783	0 / 301	0 / 133
<i>R</i> _{int}	0.0876	0.1039	0.0583
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0473	0.0317	0.0313
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0890	0.0684	0.0680
GooF (all data)	1.039	1.033	1.041
Flack-parameter	-	-	-
Max. u. min. $\Delta\rho_{\text{elect.}}$ / e Å ⁻³	2.979 / -2.250	0.317 / -0.232	0.433 / -0.368
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Max./ min. Transmission	0.7457 / 0.5174	0.7349 / 0.7134	0.7457 / 0.6749

Tabelle 7-3: Kristalldaten für die beschriebenen Verbindungen.

Kristallstruktur	$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{H}_2(\text{MTC}[4])]\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4(\text{MTC}[4])]\cdot 3(\text{C}_7\text{H}_8)$	$\text{H}_4(\text{MTC}[4])\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
CCDC Deposition No.	-	-	-
Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{76}\text{Au}_2\text{P}_2\text{S}_8\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\text{C}_{112}\text{H}_{104}\text{Ag}_4\text{P}_4\text{S}_8\cdot 3(\text{C}_7\text{H}_8)$	$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{S}_8\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Formelgewicht/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1786.64	2538.33	870.19
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge/Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$C2/c$
a/Å	14.7565(19)	14.4036(15)	15.3327(6)
b/Å	16.948(2)	29.863(3)	22.0700(8)
c/Å	17.706(2)	27.888(3)	12.9196(5)
$\alpha/^\circ$	100.105(4)	90	90
$\beta/^\circ$	100.410(4)	96.670(3)	94.0620(10)
$\gamma/^\circ$	100.246(4)	90	90
Zellvolumen/Å ³	4186.1(9)	11915(2)	4360.9(3)
Z	2	6	4
$\rho_{\text{berechnet}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.417	1.412	1.325
$\mu(\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	3.840	0.891	0.561
F(000)	1780	5198	1832
Kristallgröße/mm	0.100 x 0.060 x 0.020	0.220 x 0.110 x 0.080	0.400 x 0.350 x 0.110
2 θ Bereich/ $^\circ$	2.395–25.149	2.161–25.381	2.196–30.547
Gemessene Reflexe	128584	135717	57033
Unabhängige Reflexe	14935	21850	6511
Beschränkungen / Parameter	830 / 840	119 / 1330	0 / 259
R_{int}	0.1086	0.1135	0.0364
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0417	0.0540	0.0298
w R_2 (all data)	0.0818	0.1350	0.0731
GooF (all data)	1.022	1.017	1.045
Flack-parameter	-	-	-
Max. u. min. $\Delta\rho_{\text{elect.}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.633 / –0.878	2.034 / –1.023	0.536 / –0.236
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-Scan	Multi-scan
Max./ min. Transmission	0.7452 / 0.6647	0.7452 / 0.4781	0.7461 / 0.6975

Tabelle 7-4: Kristalldaten für die beschriebenen Verbindungen.

Kristallstruktur	[(Ph₃PCu)₄(MTC[4])]\cdot2(C₇H₈)	Cu₄(MTC[4])₆\cdot6(C₂H₃N)	[Ph₃PAu(ptbt)]
CCDC Deposition No.	1970789	1970788	-
Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₀₄ Cu ₄ P ₄ S ₈ \cdot 2(C ₇ H ₈)	C ₂₄₆ H ₂₆₄ Cu ₂₄ S ₄₈ \cdot 6(C ₂ H ₃ N)	C ₃₀ H ₂₄ AuPS ₂
Formelgewicht/g \cdot mol ⁻¹	2175.57	6458.66	676.55
Temperatur/K	100(2)	100(2)	293(2)
Wellenlänge/Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Kubisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>F</i> 432	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a/Å	14.7564(8)	34.0103(11)	10.9279(5)
b/Å	16.3238(8)	34.0103(11)	18.4840(8)
c/Å	27.7136(14)	34.0103(11)	12.5795(5)
α /°	78.038(2)	90	90
β /°	78.471(2)	90	98.334(2)
γ /°	65.463(2)	90	90
Zellvolumen/Å ³	5892.2(5)	39340(4)	2514.12(19)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ /g \cdot cm ⁻³	1.279	1.090	1.787
μ (MoK α)/mm ⁻¹	0.955	1.556	6.099
F(000)	2360	13200	1320
Kristallgröße/mm	0.630 x 0.350 x 0.230	0.360 x 0.350 x 0.220	0.240 x 0.150 x 0.110
2 θ Bereich/°	2.431–26.450	2.395–25.033	2.204–25.385
Gemessene Reflexe	101690	29329	27650
Unabhängige Reflexe	24210	2927	4617
Beschränkungen / Parameter	1411 / 1326	248 / 173	0 / 307
R _{int}	0.0357	0.0402	0.0786
R ₁ (I > 2 σ (I))	0.0356	0.0418	0.0290
wR ₂ (all data)	0.0946	0.1240	0.0730
GooF (all data)	1.077	1.092	1.022
Flack-parameter	-	0.41(3)	-
Max. u. min. $\Delta\rho_{\text{elect.}}$ / e Å ⁻³	0.902 / -0.661	0.441 / -0.584	0.675 / -0.767
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Max./ min. Transmission	0.7454 / 0.6296	0.7452 / 0.6215	0.7452 / 0.6447

Tabelle 7-5: Kristalldaten für die beschriebenen Verbindungen.

Kristallstruktur	$[(\text{Ph}_3\text{PAg})_4\text{AgCl}(\text{MTC}[4])]\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$
CCDC Deposition No.	-
Summenformel	$\text{C}_{112}\text{H}_{104}\text{Ag}_5\text{ClP}_4\text{S}_8\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$
Formelgewicht/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2477.2
Temperatur/K	100(2)
Wellenlänge/Å	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/Å	14.772(2)
b/Å	17.161(3)
c/Å	21.892(3)
$\alpha/^\circ$	83.416(4)
$\beta/^\circ$	81.259(3)
$\gamma/^\circ$	84.963(3)
Zellvolumen/Å ³	5434.9(14)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.514
$\mu(\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.171
F(000)	2512
Kristallgröße/mm	0.325 x 0.241 x 0.070
2 θ Bereich/ $^\circ$	2.158–25.540
Gemessene Reflexe	132063
Unabhängige Reflexe	20140
Beschränkungen / Parameter	36 / 1259
R_{int}	0.1149
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0643
w R_2 (all data)	0.1640
GooF (all data)	1.085
Flack-parameter	-
Max. u. min. $\Delta\rho_{\text{elect.}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.792 / -1.092
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Max./ min. Transmission	0.7452 / 0.6380

8 DFT-Rechnungen

Geometrische Optimierungen wurden mit dem Programm Gaussian09 durchgeführt.^[100] Die Molekülstruktur aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}]))_6$ wurde als Startpunkt für die Rechnungen genutzt. Die Optimierungen erfolgten in oktaedrischer Symmetrie, analog zur Symmetrie im Kristall. Das B3LYP^[101] Funktional, ergänzt um die D3-Version der Grimme Dispersion^[102], und der Def2-TZVP^[103] Basissatz wurden verwendet. Zur Visualisierung der Molekülstrukturen wurde das Programm Gauss View (Gaussian, Inc.) verwendet. Die Koordinatentabellen der Strukturen sind in der Supporting Information der Publikation zu finden.^[65]

Die Struktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}]))_6$ im Singulett-Grundzustand ist der Struktur, die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt wurde, sehr ähnlich (Abbildung 8-1). Tabelle 8-1 enthält einen Vergleich der Bindungslängen dieser beiden Strukturen.

Tabelle 8-1: Vergleich der Bindungslängen und –winkel in der Kristallstruktur und den DFT-Modellen von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}]))_6$.

Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]	$[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}]))_6$ Kristallstruktur	$[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}]))_6$ DFT-Rechnung (Singulett Grundzustand)
Cu1'...Cu1 [#]	2.4725(16)	2.556
Cu1'–S1'	2.2524(17)	2.304
Cu1'–S2'	2.2396(18)	2.319
Cu1'–S1*	2.4718(17)	2.537
Cu1'–S1 ⁺	2.2408(18)	2.276
S2'–Cu1'–S1'	94.84(6)	92.1
S1'–Cu1'–S1*	98.66(8)	96.8
S2'–Cu1'–S1*	89.86(11)	88.1
S1*–Cu1'–S1 ⁺	114.16(5)	113.8
Cu1'–S1*–Cu1 [#]	63.04(8)	63.9

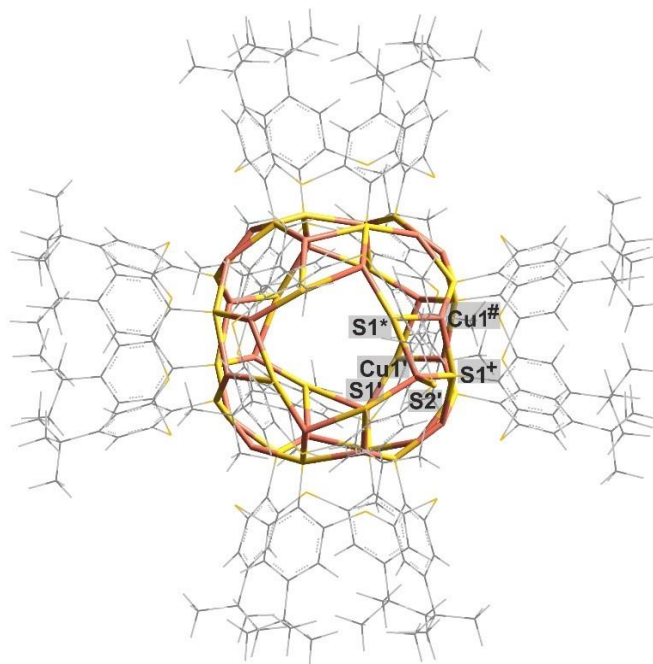


Abbildung 8-1: Optimierte Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]\mathbf{6}$ (B3LYP/Def2-TZVP, Singulett Zustand). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der durch DFT-Rechnungen ermittelte $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand ist um 0.083 \AA länger als in der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]\mathbf{6}$. Durch die Wahl von Funktionalen, die besonders gut für Kupfer-Thiolatkomplexe geeignet sind, kann diese Abweichung auf 0.031 \AA reduziert werden (Tabelle 8-2).^[104]

Tabelle 8-2: Mit DFT berechnete $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstände in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]\mathbf{6}$ in Abhängigkeit vom verwendeten Funktional.

	B3LYP-D3/Def2-TZVP	PBE0-D3/Def2-TZVP	TPSSH/Def2-TZVP
$\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand [\AA]	2.556	2.528	2.504
Abweichung vom experimentell bestimmten $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand	0.083	0.055	0.031

Um festzustellen, ob der sehr kurze $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand eine intrinsische Eigenschaft des Cu_2S_2 -Motivs in der lokalen Ligandenumgebung ist, oder mit der Gesamtstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]\mathbf{6}$ begründet werden kann, wurde das Cu_2S_2 -Motiv sowie zwei koordinierte Calixarenfragmente $[\text{SRSRS}]^{2-}$ ($\text{R} = t$ -Butylphenylen) aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]\mathbf{6}$ extrahiert. Um das Gesamtfragment ungeladen zu machen, wurden die beiden außenstehenden Thiolatfunktionen protoniert und die erhaltene Struktur $[\text{Cu}_2(\text{SRSRSH})_2]$ wurde in drei verschiedenen Spin Zuständen optimiert. Die Struktur des Singulett Grundzustandes ist in Abbildung 8-2 gezeigt.

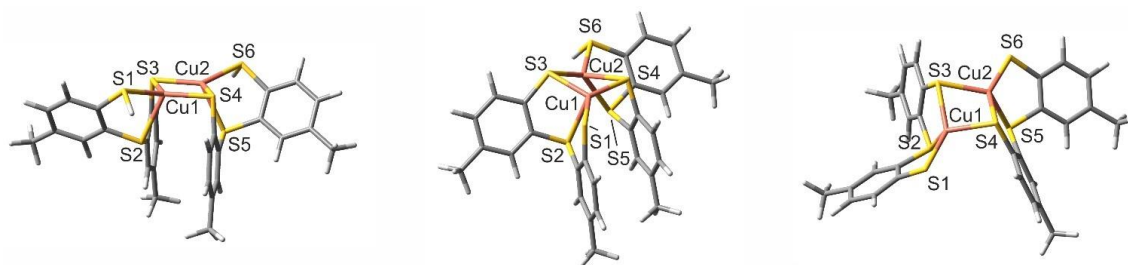


Abbildung 8-2: Optimierte Molekülstrukturen von neutralen Fragmenten die das Cu_2S_2 -Motiv enthalten (B3LYP-D3/Def2-TZVP). Links: Mit zwei protonierten Thiolatfunktionen ($[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{SRSRSH})_2]$, Singulett Grundzustand), Mitte: mit einer protonierten Thiolatfunktion ($[(\text{SRSRS})\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SRSRSH})]$, Dublett Grundzustand), Rechts: Ohne Protonierung ($\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{SRSRS})_2$, Triplett Grundzustand).

Tabelle 8-3: Die $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstände im Cu_2S_2 -Motiv der drei berechneten neutralen Fragmente (B3LYP-D3/Def2-TZVP).

	$[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{SRSRSH})_2]$	$[(\text{SRSRSH})\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SRSRS})]$	$[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{SRSRS})_2]$
$\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand [Å]	2.559	2.828	2.827

Verglichen mit dem berechneten $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ (2.556 Å, Tabelle 8-2), ist der entsprechende Abstand in $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{SRSRSH})_2]$ (2.559 Å, Tabelle 8-3) fast gleich. Um den Einfluss des Oxidationszustandes der Kupferionen auf den $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand zu ermitteln, wurden auch die Strukturen eines $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_2$ -Motivs und eines $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{S}_2$ -Motivs mit (teilweise) deprotonierten Liganden optimiert (Tabelle 8-3, Abbildung 8-2). Die $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstände in diesen Fragmenten sind größer als die in $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{SRSRSH})_2]$.

Weiterhin wurde untersucht, ob Protonen tatsächlich eine adäquate Möglichkeit zum Ladungsausgleich dieses Fragments darstellen. Dazu wurde ein erweitertes Modell erstellt, in dem eine größere Ligandenumgebung in Analogie zu $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ besteht, modelliert wurde. In $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{SRSRSL}^{\text{T}})_2]$ werden die beiden terminalen Thiolatfunktionen nicht durch Protonen neutralisiert, sondern durch Kupfer(I)-Ionen, die wiederum von einem 1,4,7-Trithiacyclononan-Ligand (L^{T}) koordinativ abgesättigt werden (Abbildung 8-3). Der Berechnete $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand beträgt 2.534 Å und ist damit sehr ähnlich zu den berechneten Abständen in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{SRSRSH})_2]$. Damit ist gezeigt, dass der sehr kurze $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand in $[\text{Cu}_4(\text{MTC}[\mathbf{4}])]_6$ keine Folge der Gesamtstruktur des Clusters ist, sondern aus der direkten Ligandenumgebung des Cu_2S_2 -Motivs resultiert.

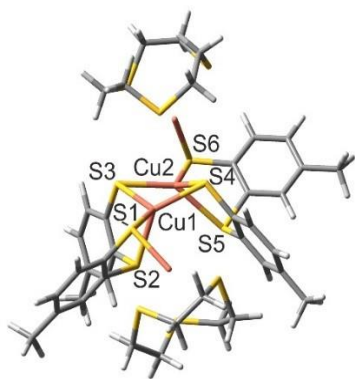


Abbildung 8-3: Optimierte Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{SRSLT})_2]$ (B3LYP-D3/Def2-TZVP, Singulett Grundzustand).

9 Literatur

- [1] B. Elvers, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [2] C. Belle, W. Rammal, J.-L. Pierre, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1929–1936.
- [3] L. Zhang, A. Wüst, B. Prasser, C. Müller, O. Einsle, *PNAS* **2019**, *116*, 12822–12827.
- [4] G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 801–824.
- [5] J. Calvo, H. Jung, G. Meloni, *IUBMB Life* **2017**, *69*, 236–245.
- [6] V. Calderone, B. Dolderer, H.-J. Hartmann, H. Echner, C. Luchinat, C. Del Bianco, S. Mangani, U. Weser, *PNAS* **2005**, *102*, 51.
- [7] a) M. L. Straw, M. A. Hough, M. T. Wilson, J. A. R. Worrall, *Chem. Eur. J.* **2019**, *0*; b) C. Dennison, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 74–86; c) N. Vita, S. Platsaki, A. Baslé, S. J. Allen, N. G. Paterson, A. T. Crombie, J. C. Murrell, K. J. Waldron, C. Dennison, *Nature* **2015**, *525*, 140–143.
- [8] a) A. Baeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1872**, *5*, 1094–1100; b) Gutsche, C. David in *ACS Symposium Series, Vol. 757*, American Chemical Society, **2000**, pp. 2–9; c) A. Zinke, E. Ziegler, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1941**, *74*, 1729–1736.
- [9] D. M. Homden, C. Redshaw, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5086–5130.
- [10] J. Konczyk, A. Nowik-Zajac, C. A. Kozłowski, *Sep. Sci. Technol.* **2016**, *51*, 2394–2410.
- [11] R. Kumar, A. Sharma, H. Singh, P. Suating, H. S. Kim, K. Sunwoo, I. Shim, B. C. Gibb, J. S. Kim, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 9657–9721.
- [12] B. Mokhtari, K. Pourabdollah, *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* **2012**, *73*, 1–15.
- [13] Y.-C. Pan, X.-Y. Hu, D.-S. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**.
- [14] A. Ovsyannikov, S. Solovieva, I. Antipin, S. Ferlay, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *352*, 151–186.
- [15] T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada, K. Ito, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10689–10698.
- [16] H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3971–3972.
- [17] M. H. Patel, V. B. Patel, P. S. Shrivastav, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3087–3091.
- [18] M. Čajan, P. Lhoták, J. Lang, H. Dvořáková, I. Stibor, J. Koča, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, *6*, 1922–1929.
- [19] N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5291–5316.
- [20] Y. Bi, S. Du, W. Liao, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 61–72.
- [21] R. Kumar, Y. O. Lee, V. Bhalla, M. Kumar, J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4824–4870.
- [22] Z.-J. Guan, J.-L. Zeng, Z.-A. Nan, X.-K. Wan, Y.-M. Lin, Q.-M. Wang, *Sci Adv* **2016**, *2*, e1600323–e1600323.
- [23] P. Lhoták, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1675–1692.
- [24] H. Akdas, E. Graf, M. W. Hosseini, P. Rao, A. de Cian, *J. Supramolecular Chemistry* **2002**, *2*, 21–28.
- [25] P. Rao, M. Wais Hosseini, A. de Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1999**, 2169–2170.
- [26] C. G. Gibbs, Gutsche, C. David, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5338–5339.
- [27] S. Katsyuba, V. Kovalenko, A. Chernova, E. Vandyukova, V. Zverev, R. Shagidullin, I. Antipin, S. Solovieva, I. Stoikov, A. Kononov, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2558.
- [28] S. Katsyuba, E. Zvereva, A. Chernova, A. Shagidullin, S. Solovieva, I. Antipin, A. Kononov, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2008**, *60*, 281–291.
- [29] H. Akdas, E. Graf, M. W. Hosseini, A. de Cian, A. Bilyk, B. W. Skelton, G. A. Koutsantonis, I. Murray, J. M. Harrowfield, A. H. White, *Chem. Commun.* **2002**, 1042–1043.
- [30] K. Hirata, T. Suzuki, A. Noya, I. Takei, M. Hidai, *Chem. Commun.* **2005**, 3718–3720.
- [31] D. Buccella, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8617–8619.

- [32] D. Buccella, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2009**, 289.
- [33] I. G. Dance, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1037–1104.
- [34] O. Fuhr, S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1871–1906.
- [35] M.-L. Fu, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6899–6903.
- [36] R. C. Maji, P. P. Das, A. Bhandari, S. Mishra, M. Maji, K. B. Ghiassi, M. M. Olmstead, A. K. Patra, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3334–3337.
- [37] M. Liu, W. Liao, C. Hu, S. Du, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1585–1588.
- [38] A. Gehin, S. Ferlay, J. M. Harrowfield, D. Fenske, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5481–5486.
- [39] X. Zhu, H. Han, X. Li, S. Wang, W. Liao, *Inorganic Chemistry Communications* **2020**, *113*, 107801.
- [40] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2009**.
- [41] a) J. Rebek, *Hydrogen-bonded capsules. Molecular behavior in small spaces*, World Scientific, New Jersey, **2016**;
b) W. Sliwa, C. Kozłowski, *Calixarenes and resorcinarenes. Synthesis, properties and applications*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2009**.
- [42] a) J. Wang, S. Zhuang, *Nuclear Engineering and Technology* **2020**, *52*, 328–336; b) Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, M. Saadioui, *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [43] N. Iki, T. Fujimoto, T. Shindo, K. Koyama, S. Miyano, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 777–778.
- [44] D. Geng, X. Han, Y. Bi, Y. Qin, Q. Li, L. Huang, K. Zhou, L. Song, Z. Zheng, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8535–8541.
- [45] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403.
- [46] P. G. Jones, *Gold Bulletin* **1981**, *14*, 102–118.
- [47] V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, E. R. Rossinskaya, *Zhurnal Strukturnoj Khimii* **1974**, *15*, 74–82.
- [48] K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *11th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-11): Inorganic Rings, Chains, and Cages: From Fundamental Research to Applications* **1994**, *472*, 371–376.
- [49] J. J. Guy, P. G. Jones, M. J. Mays, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 8–10.
- [50] a) H. Schmidbaur, *Gold Bulletin* **2000**, *33*, 3–10; b) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951.
- [51] J. R. Reimers, M. J. Ford, S. M. Marcuccio, J. Ulstrup, N. S. Hush, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 17.
- [52] M. J. Katz, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884–1895.
- [53] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chemical Physics Letters* **1994**, *218*, 133–138.
- [54] S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2741–2760.
- [55] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187–2189.
- [56] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [57] S. Ibáñez, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8424–8431.
- [58] P. Neri, J. L. Sessler, M.-X. Wang, *Calixarenes and Beyond*, Springer International Publishing, Basel, **2016**.
- [59] M. Patel, P. Shrivastav, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2009**, *63*, 379–382.
- [60] G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699–768.
- [61] M. Gennari, I. Bassanetti, L. Marchiò, *Polyhedron* **2010**, *29*, 361–371.
- [62] P. Tundo, L. Rossi, A. Loris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2219–2224.
- [63] P. Lhotá'k, M. Himl, S. Pakhomova, I. Stibor, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8915–8918.
- [64] S. S. Zalesskiy, V. N. Khrustalev, A. Y. Kostukovich, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2015**, *34*, 5214–5224.
- [65] N. Frank, A. Dallmann, B. Braun-Cula, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6735–6739.
- [66] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. B* **2016**, *72*, 171–179.
- [67] M. Singh, *Phys. Chem. Liq.* **2006**, *44*, 579–584.
- [68] H. Bauer, G. Meerlender, *Rheol. Acta* **1984**, *23*, 514–521.
- [69] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

- [70] S. Mecozzi, Rebek, Jr., Julius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1016–1022.
- [71] N. Kotzen, A. Vigalok, *Supramol. Chem.* **2008**, *20*, 129–139.
- [72] N. Singh, M. Kumar, G. Hundal, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5393–5405.
- [73] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [74] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769–788.
- [75] H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 936–937.
- [76] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1996**, 1189–1190.
- [77] R. Langer, B. Breitung, L. Wünsche, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 995–1006.
- [78] a) C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834; b) S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi, F. Biscarini, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 40–71.
- [79] A. Stephen, K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51–65.
- [80] G. Li, R. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1749–1758.
- [81] C. Zeng, C. Liu, Y. Chen, N. L. Rosi, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11922–11925.
- [82] M. Bardajia, A. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3069–3079.
- [83] A. Burini, Fackler, John P., R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11264–11265.
- [84] P. G. Jones, J. Lautner, *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 2089–2091.
- [85] a) A. A. Mohamed, D. Rabinovich, J. P. Fackler, *Acta Crystallogr. E* **2002**, *58*, m726–m727; b) R. J. Staples, S. Wang, J. P. Fackler Jr, S. O. Grim, E. de Laubenfels, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 1242–1244.
- [86] M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 511–522.
- [87] R. M. Davila, R. J. Staples, A. Elduque, M. M. Harlass, L. Kyle, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5940–5945.
- [88] T. Cadenbach, J. R. Pankhurst, T. A. Hofmann, M. Curcio, P. L. Arnold, J. B. Love, *Organometallics* **2015**, *34*, 2608–2613.
- [89] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [90] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [91] H. Hope, M. M. Olmstead, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 712–713.
- [92] M. Halim, R. D. Kennedy, M. Suzuki, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6841–6851.
- [93] G. M. Sheldrick, *SADABS* **1996**, University of Göttingen, Germany.
- [94] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [95] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [96] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of applied crystallography* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [97] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 194–201.
- [98] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [99] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler et al., *Journal of applied crystallography* **2020**, *53*, 226–235.
- [100] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Peterson et al., *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian inc., Wallingford CT, **2009**.
- [101] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [102] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [103] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [104] M. Witte, U. Gerstmann, A. Neuba, G. Henkel, W. G. Schmidt, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1005–1018.